NIÓBIO BRASILEIRO

Processamento e Caracterização de ligas para aplicação aeronáutica e aeroespacial

Nitrogênio nas propriedades anelásticas do nióbio e ligas nióbio-zircônio

Armando Cirilo de Souza

Editora Poisson

Armando Cirilo de Souza

Nióbio Brasileiro

Processamento e Caracterização de ligas para aplicação aeronáutica e aeroespacial

Nitrogênio nas propriedades anelásticas do nióbio e ligas nióbio-zircônio

1ª Edição

Belo Horizonte
Editora Poisson
2023

Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial

Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais
Ms. Davilson Eduardo Andrade
Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas
Msc. Fabiane dos Santos
Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia
Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC
Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy
Ms. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S729 SOUZA, Armando Cirilo

Nióbio Brasileiro: Processamento e Caracterização de ligas para aplicação aeronáutica e aeroespacial. Nitrogênio nas propriedades anelásticas do nióbio e ligas nióbio-zircônio/ Armando Cirilo de Souza – Belo Horizonte - MG: Editora Poisson, 2023

Formato: PDF
ISBN: 978-65-5866-327-0
DOI: 10.36229/978-65-5866-327-0

Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia

1. Nióbio 2. Liga aeronáutica. I. SOUZA, Armando Cirilo II. Título.

CDD-620

Sônia Márcia Soares de Moura – CRB 6/1896

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

O conteúdo deste livro está licenciado sob a Licença de Atribuição Creative Commons 4.0.
Com ela é permitido compartilhar o livro, devendo ser dado o devido crédito, não podendo ser utilizado para fins comerciais e nem ser alterada.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

Sobre o autor

Possui graduação em Bacharelado em Física pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (1996), Mestrado em Física pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (2000), Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais pela UNESP-Bauru, 1- Pós Doutorado - Processamento e Caracterização Termo-Mecânica de Ligas de Zircônio Aplicadas em Reatores Nucleares - Instituto de Pesquisas Enegéticas Nucleares - IPEN/USP, 2 - Pós Doutorado - "Microstructural Evolution of Zr Alloys submitted Hot Rolling and Thermomechanical Compression" - The University of Sheffield - England. 3 - Pós Doutorado - " Caracterização microestrutural de compósitos de tungstênio para a construção do receptáculo e transporte de substâncias radioativas"- Instituto de Pesquisas Enegéticas Nucleares - IPEN/USP. 4 - Pós Doutorado - "Processamento e Caracterização microestrutural de ligas (W, Cu, Ni) para atenuação da radiação gama e construção do receptáculo para transporte de substâncias radioativas" -CNEN/IPEN.

Atualmente é professor do ensino superior e pesquisador da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, membro do grupo de pesquisa CCTM-IPEN-USP, membro do grupo de pesquisa do Department of Materials Science and Engineering – University of Sheffield -UK e membro permanente do programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto de Física da UFMS.

Tem experiência na área de Propriedades Anelásticas de Metais e Ligas, Difusão Atômica em Sólidos, Atrito Interno em Metais e Ligas, Processamento e Caracterização de Metais e Ligas, Vidros de Fluoretos e Métodos Sol-Gel, Espectroscopia Óptica (Fototérmica). Atuando atualmente : No processamento e caracterização de novos compósitos a base de pó de vidros para aplicação no setor da construção civil. No processamento e caracterização da lignina extraída do licor negro Kraf produzido na industria de polpa celulósica. No processamento e caracterização de laterita para aplicação na engenharia civil de transporte. No processamento e caracterização de metais e ligas (Zircônio e Nióbio) aplicados na Industria Aeroespacial e no processamento e caracterização de ligas de Tungstênio, Cobre , Níquel, e Zircônio para aplicação no transporte de substâncias radioativas e reatores nucleares.

Dedico esse livro aos meus pais,

Cirilo Eleutério de Souza e Josefa Maria de Souza,

a minha esposa, Andréia Leite do Rego de Souza,

e meus filhos, Kepler Simões de Souza, Johannes de Souza e Lorentz de Souza,

com amor e para toda minha família e amigos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem a sua vontade não concretizaria este livro.

Ao amigo Carlos Roberto Grandini pelo esforço, confiança e facilidade na excelente participação deste trabalho.

À amiga Odila Florêncio pela confiança, pelo apoio e incentivo na obtenção de toda a parte experimental deste trabalho.

Ao amigo Tomaz Ishikawa pelas análises de microscopia óptica e teores de gases nas amostras e amizade.

Ao amigo Paulo Sérgio Silva Jr. pela intensa ajuda as medidas de espectroscopia mecânica.

Ao amigo Luciano Almeida pela intensa ajuda aos processos de tratamento térmico e nitrogenações.

Aos colegas e amigos pelo companheirismo e incentivos na obtenção deste título.

Muito Obrigado!

Prefácio

O desenvolvimento científico e tecnológico na área de novos materiais contribuiu para diversas aplicações do nióbio e suas ligas nas indústrias aeroespacial, aeronáutica, automobilística, naval, usinas nucleares, etc. O Brasil lidera o cenário mundial na oferta de nióbio, atingindo uma participação de 98,4 % da produção mundial, justificando, assim, o interesse no estudo desse metal.

Este trabalho tem dois objetivos: o primeiro é garantir a introdução do nitrogênio em solução sólida intersticial na matriz metálica Nb sob pressão parcial na ordem de 10^{-4} Torr e temperatura na ordem de 1373 K , com diferentes tempos de dopagens; e, o segundo é caracterizar a liga Nb-1,0%pZr em termos de suas propriedades anelásticas, com diferentes concentrações de nitrogênio em solução sólida, tendo como referência padrão o metal nióbio.

Pelo emprego do método de Espectroscopia Mecânica com base na técnica de atrito interno, que fornece informações sobre as interações Gás-Metal e outras técnicas auxiliares, como Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica, foi possível mostrar a introdução de nitrogênio em solução sólida em nióbio sob baixas condições de temperatura e pressão. Além disso, foi efetuada a caracterização anelástica da liga Nb-1,0%pZr em função do aumento da concentração de nitrogênio em solução sólida.

Esse estudo contribuirá diretamente na fabricação de ligas de nióbio utilizadas na produção de aeronaves e naves espaciais utilizados pela NASA.

Armando Cirilo de Souza

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 10

1.1. Objetivos 13

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS 14

2.1. Caracterização do comportamento anelástico 14

2.1.1. Funções – resposta 14

2.1.2. Modelos mecânicos 16

2.1.3. Sistema de variáveis internas 20

2.2. Atrito interno 23

2.2.1. Introdução 23

2.2.2. Defeitos pontuais 26

2.2.3. Gases intersticiais 28

2.2.4. Formação de agrupamentos 29

2.3. Fundamentos termodinâmicos 32

2.3.1. Termodinâmica da relaxação 32

2.4. Processos de reações gás-metal 36

2.4.1. Equilíbrio químico 36

2.4.2. Cinética de reação 39

2.4.2.1. Reações reversíveis entre gases e metais 39

2.4.2.2. Reações irreversíveis entre gases e metais 40

3. PARTE EXPERIMENTAL 42

3.1. Origem das amostras 42

3.2. Sistema de tratamento térmico e nitrogenações 43

3.3. Difração de Raios X 45

3.4. Análise de gases 46

3.5. Análises metalográficas 46

3.6. Espectroscopia mecânica 46

3.6.1. Descrição da aparelhagem 48

3.6.2. Sistema de aquisição de dados 49

SUMÁRIO

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 51
4.1. Análise de gases 51
4.2. Difratometria de raios x 53
4.3. Microscopia eletrônica de varredura 55
4.4. Relaxação anelástica do material 62
4.4.1. Nióbio 63
4.4.2. Liga Nb1Zr 73
5. CONCLUSÕES 83
REFERÊNCIAS 84

CAPÍTULO

01 Introdução

Este livro mostra que a caracterização de novos materiais tem contribuído para o grande avanço científico e tecnológico, e a compreensão dos mecanismos de interação entre os elementos intersticiais e estes materiais é de fundamental importância para este avanço tecnológico no setor aeronáutico e aeroespacial.

O nióbio é um elemento metálico descoberto em 1801, por Charles Hatchett na Inglaterra, que o denominou colômbio (Cb). Em 1834, Heimuch Rose redescobriu esse elemento e deu-lhe o nome de nióbio; mas, somente em 1905, W. V. Bolton obteve o nióbio puro. A origem do nome é baseada em Niobe, filha de Tântalo, que, na mitologia germânica, simboliza a Deusa das lágrimas. Sua ocorrência na natureza não é no estado livre, mas combinado e aparece principalmente na forma de niobita ou columbita (niobato de ferro e manganês) [CBMM, 2023].

Na década de 50, o nióbio era obtido como subproduto do tratamento das columbitas e tantalitas, minerais poucos abundantes, que implicava em preço elevado e uso restrito. Já na década de 60, apareceram as descobertas significativas de reservas do mineral, em destaque na cidade de Araxá - MG, que contribui numa transformação no cenário de produção e aplicação do nióbio. O Brasil lidera o cenário mundial na oferta de nióbio, atingindo uma participação de 98,4 % da produção mundial (BRASIL. Ministério de Minas e Energia, 2023), o que justifica, o grande interesse no desenvolvimento desse trabalho.

O nióbio é um metal refratário com ponto de fusão de 2468 ^{0}C, com excelentes propriedades mecânicas de rigidez, dureza, estabilidade térmica, estabilidade química, resistência à corrosão, resistência à fadiga, biocompatível com massa específica de 8,75 g/cm^{3}, possui uma alta ductibilidade em relação à maioria dos metais, na Tabela 1, temos a apresentação de algumas propriedades física, química e mecânica do nióbio. Com o desenvolvimento científico e tecnológico na área de novos materiais, obtiveram-se diversas aplicações para o nióbio. Citam-se as quais pode-se citar as ligas de ferro-nióbio, utilizadas nas indústrias de construção civil, automotiva, naval, aeronáutica e espacial, na fabricação de tubulações (grades, estruturas, gasodutos e oleodutos) e de ferramentas de alta precisão.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas, físicas e químicas do metal nióbio

Número atômico	41
Raio atômico, nm	2.08
Volume atômico cm^3 /mol	10,83
Peso atômico	92,906
Ponto de ebulição, K	5.017
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado
Densidade g/l	8,57
Resistividade elétrica: ohm-cm	17×10^6
Configuração eletrônica	[Kr] 42^4 $5s^1$
Eletronegatividade	-1,6
Alongamento (5 cm), 20^0C	25
Dureza (Recozido):	90 DPH , 48 Rb, 81BHN, 250
Parâmetro da rede, 20^oC:	0,3294 nm
Temperatura de fusão K	2.741
Estados de oxidação	+3,+5
Coeficiente de Poisson:	0,38
Temperatura de recristalização°C	900-1200
Calor especÌfico J/gK @ 20°C	0,26
Limite de resisténcia tração: MPa, 20^0C	172
Condutividade térmica J/m-sec-deg	53,7
Limite de elasticidade, típico: Mpa, 20^0C	103
Módulo de Young: Gpa, 20^0C	98,5

A partir do final do século XIX, muitos pesquisadores de diferentes áreas vêm se dedicando à análise do efeito de gases em metais ou ligas, em razão de que alguns metais de transição dissolvem quantidades significativas de oxigênio, carbono e nitrogênio (AHMAD, 1970; SZKOPIAK, 1971). Esses gases ocupam posições intersticiais na matriz metálica, resultando em mudanças nas suas propriedades mecânicas (GIBALA, 1970; WERT, 1970; POVOLO, 1994). A aplicação de uma tensão mecânica externa provoca a ocorrência de um processo de reorientação atômica, onde a configuração de equilíbrio de um conjunto de defeitos numa estrutura cristalina muda com o tempo para um novo e único estado, sob a ação desta tensão externa aplicada. Quando a tensão é removida, a mudança é revertida ao estado de equilíbrio. Essa transição resulta num espectro de perda de energia elástica conhecida como "espectro de atrito interno" (WELLER, 1996). O comportamento desses defeitos puntiformes, os quais podem ser citados como exemplo a vacância, os defeitos intersticiais e substitucionais, desviam a elasticidade perfeita e são capazes de produzir a anelasticidade em sólidos (WELLER, 1995; ZENER, 1948).

O método da espectroscopia mecânica (SCHALLER, 2001) é baseado em medidas de atrito interno (WELLER, 1981a; 1981b; POWERS, 1957; BUNN, 1962), e nos últimos anos vem sendo utilizado para obter os parâmetros de relaxação do defeito, uma vez que, através destes pode-se obter informações a respeito da difusividade (POWERS, 1959; WERT, 1949; 1950; FERRO, 1957; FLORÊNCIO, 2003), concentração de solutos intersticiais (ALMEIDA, 2004), limite de solubilidade (HUANG, 1996; BOTTA, 1990), fenômenos de precipitação, discordâncias (MIZUBAYASHI, 1992; 1995), interações intersticiais-intersticiais, interações substitucionais-intersticiais (SZKOPIAK, 1975; CANNELLI, 1994) e outras imperfeições da rede cristalina (NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972; TREQUATTRINI, 1999).

O nióbio possui uma estrutura cristalina CCC, com parâmetro de rede de 0,3294 nm e tem a característica de dissolver uma quantidade considerável de elementos em

solução sólida intersticial, com uma ocupação preferencial por sítios octaedrais na rede (NOWICK, 1972; SNOEK, 1941).

O equilíbrio concentração-temperatura-pressão, no estudo da solubilidade do nitrogênio em nióbio, mostra contradições entre os resultados apresentados. Cost e Wert (1963) realizaram experimentos para analisar o limite de solubilidade do sistema Nb-N usando dois métodos: o primeiro, variando a pressão e a concentração de nitrogênio introduzido no sistema, mantendo a temperatura constante, e o segundo método, baseado na variação da pressão e da temperatura, mantendo a concentração constante. Eles observaram a formação de nitretos na superfície das amostras no intervalo de temperatura entre 1110 K e 2500 K para uma concentração de nitrogênio entre 0,8 a 12 %at. As fases de nitretos precipitadas ocorreram no intervalo de temperatura entre 1070 e 2270 K, para um intervalo de pressão entre 10^{-6} a 10^{-2} Torr. Com os resultados obtiveram duas equações empíricas para concentração em solução sólida e limite de solubilidade do nitrogênio, mas os resultados mostraram discordância com outros resultados da literatura. A influência da precipitação de nitreto também foi observada por Dollins e Wert (1963) em nióbio, para baixas temperaturas de tratamento térmico.

O mecanismo de difusividade do oxigênio e nitrogênio em nióbio foi pesquisado por Raymond e Rex (1978) determinando os coeficientes de difusividade do nitrogênio em nióbio aplicando a técnica de atrito interno. Alam e Debroy (1988) estudaram a solubilidade do nitrogênio em solução sólida no nióbio, usando a técnica de levitação eletromagnética, determinando diferentes valores do limite de solubilidade quando comparado com a literatura nos intervalos de altas temperaturas, entre 2473 e 2673 K e pressão parcial na ordem de 10^{-5} Torr. Musenich e colaboradores (1994) pesquisaram o crescimento de nitretos em nióbio em altas temperaturas, entre 1670 e 2170 K e pressão parcial de $15x10^{-3}$ Torr, identificando as fases formadas na estrutura do nióbio. O limite de solubilidade de nitrogênio em nióbio é obtido pelas equações apresentadas por Fromm e Hörz (1980), num intervalo de temperatura acima de 1873 K, onde é verificado no diagrama de fase Nb-N (pressão-concentração), dois declives nas isotermas, na região de solução sólida-α, de forma que a lei de Sieverts é observada. A primeira classe de isotermas mostra que a concentração de nitrogênio em nióbio é saturada para uma dada temperatura, formando a fase de subnitreto Nb_2N. Para uma pressão constante de nitrogênio, a concentração em solução sólida decresce com o aumento da temperatura, característico de uma reação exotérmica. Isto tem sido observado em alguns tratamentos metalúrgicos, especialmente em temperatura para recristalização. De acordo com o diagrama do sistema Nb-N, as linhas isobáricas mostram que o limite de solubilidade de nitrogênio em solução sólida determina, para uma temperatura de 1373 K, uma pressão parcial na ordem entre 10^{-8} e 10^{-10} Torr, evidenciando a dificuldade da introdução de nitrogênio em solução sólida para uma temperatura de 1373K e pressão parcial na ordem de 10^{-4} Torr.

Assim, pode-se observar uma grande divergência nos resultados apresentados na literatura acerca da introdução de nitrogênio em solução sólida no Nb, o que justifica um dos interesses desse trabalho em buscar novas condições para a introdução de nitrogênio em temperaturas mais baixas e pressões mais altas, uma vez que o sistema experimental do Laboratório de Relaxações Anelásticas atinge no máximo 1473 K.

Pela análise de solubilidade do nitrogênio em nióbio, pode-se observar que o nióbio apresenta grande afinidade química com o nitrogênio, forma nitretos e altera consideravelmente as propriedades químicas e mecânicas do material. Em solução sólida, o nitrogênio pode melhorar as propriedades mecânicas, aumentando a dureza, a

tenacidade, a resistência à fadiga, à corrosão e à oxidação. Assim, para que se possam obter materiais com as qualidades desejadas de acordo com suas aplicações, é necessário um controle dos níveis de nitrogênio nas condições de processamento.

O zircônio é um material cinza prateado, dúctil, refratário com ponto de fusão de 2128 K, com elevada resistência à tração, alta dureza e resistente à corrosão. Em 1789, o químico alemão M. H. Klaproth isolou o óxido do elemento zircônio do mineral proveniente do Ceilão (atualmente Sri Lanka), conhecido como zircão ou zirconita ($ZrSiO_4$). A origem do nome zircônio é uma derivação do árabe, zargum, que significa cor dourada, que é uma característica do silicato. Em 1824, o estudioso J.J. Berzelius isolou o metal por redução de K_2ZrF_6 com potássio, embora de forma ainda impura, sendo que a obtenção da primeira amostra dúctil do metal, com razoável grau de pureza, aconteceu na Alemanha em 1914, realizada por Lely e Hamburger. Em 1925, foi desenvolvido pelos pesquisadores Van Arkel e de Bôer o primeiro processo de refinação na busca de um zircônio mais puro.

No que se refere às propriedades físico-químicas, o zircônio é pouco reativo. Quando submetido a altas temperaturas, há reação com o oxigênio, formando o ZrO_2, e com o nitrogênio e o carbono, resultando, respectivamente, em nitreto (ZrN) e carbeto (ZrC) de zircônio. Devido ao baixo poder absorvente de nêutrons, o zircônio é usado, principalmente, na indústria nuclear, para recobrir as barras de urânio nas pilhas nucleares. Na indústria química, é usado em equipamento resistente à corrosão e na indústria eletrônica compõe-se em placas e filamentos. Aplica-se o zircônio como metal puro, junto com o háfnio, também, em ligas de ferro, estanho e nióbio, com o objetivo de melhorar suas propriedades de acordo com o interesse de suas aplicações. No caso da liga Nb-1,0%pZr (Nb1Zr), a qual tem o zircônio como elemento substitucional, o zircônio entra na estrutura cristalina do nióbio, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas de rigidez, dureza, estabilidade térmica, estabilidade química, resistência à corrosão, resistência à fadiga, tenacidade, etc. (BRASIL. Ministério de Minas e Energia, 2001).

Este livro está dividido em três partes, na primeira são apresentados os fundamentos teóricos para a compreensão do fenômeno da anelasticidade, atrito interno (WASSERBACH, 2002), termodinâmica da relaxação e interação metal-gás (HÖRZ, 1981); na segunda é apresentada a parte experimental, onde a origem das amostras e os métodos utilizados, espectroscopia mecânica, difração de raios X, análise metalográfica, análise de gases e o sistema de tratamentos térmicos são descritos. Na terceira parte, são apresentados os resultados e as discussões.

1.1. OBJETIVOS

Este livro apresentará o trabalho de cinco anos de pesquisa científica com dois objetivos principais, o primeiro foi garantir a introdução do nitrogênio em solução sólida intersticial na matriz metálica sob condições de baixa pressão e temperatura de 1373 K; o segundo objetivo é estabelecer a caracterização da liga Nb1Zr em termos dos parâmetros de relaxação anelástica, quando submetida a diferentes concentrações de nitrogênio em solução sólida, tomando como referência padrão o nióbio, fazendo com que os resultados obtidos possam otimizar as melhores condições de tratamentos térmicos e nitrogenações no estudo das propriedades anelásticas dos metais de transições e suas ligas, contribuindo diretamente na indústria aeronáutica e aeroespacial.

CAPÍTULO

02 Fundamentos Teóricos

2.1. CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO ANELÁSTICO

Os materiais utilizados nesse trabalho, ou seja, o metal Nb e a liga Nb1Zr apresentam uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), de modo que podem acomodar altas concentrações de átomos em solução sólida intersticial, o que contribui para o fenômeno de anelasticidade do material (ZENER, 1948).

Pode-se então iniciar a descrição do comportamento anelástico como uma manifestação de processos internos, sem explicitar os mecanismos atômicos. Em geral, um processo de relaxação significa a passagem de um estado fora do equilíbrio para um estado de equilíbrio.

Para um material elástico ideal é válida a lei de Hooke e o estado de equilíbrio é obtido instantaneamente, isto é, a uma causa (tensão) o sistema reage instantaneamente produzindo um efeito (deformação). Neste caso, o sistema passa por sucessivos estados de equilíbrio e não ocorre dissipação de energia no processo. Se ao invés de uma resposta instantânea houver uma dependência temporal, o material é considerado anelástico e o tempo requerido pelo sistema para alcançar o estado de equilíbrio é denominado tempo de relaxação. Já a anelasticidade é uma manifestação externa da relaxação e reflete o ajuste das variáveis internas a novos valores de equilíbrio, implicando numa transformação irreversível de parte da energia mecânica em calor. Portanto, a relaxação anelástica é um processo termodinâmico proveniente do acoplamento entre tensão e deformação através de determinadas variáveis internas (ZENER, 1948).

2.1.1. FUNÇÕES – RESPOSTA

Considerando que um sistema reage (deformação) a uma perturbação externa (tensão), pode-se encontrar uma função resposta que descreva esse comportamento para um sólido linear padrão, que pode ser classificada em duas categorias: quase-estática e dinâmica.

Os processos quase-estáticos envolvem grandes intervalos de tempo, onde a tensão ou a deformação é mantida constante. Já os processos dinâmicos ocorrem em curtos intervalos de tempo.

Suponha uma tensão que é periódica no tempo:

$$\sigma = \sigma_o e^{i\omega t} \qquad (1)$$

onde σ_o é a amplitude da tensão e ω é a sua freqüência angular ($\omega=2\pi f$, sendo f a freqüência de vibração).

Logo, a deformação também é periódica com a mesma freqüência, porém, fora de fase em relação à tensão:

$$\varepsilon = \varepsilon_o e^{i(\omega t - \delta)} \qquad (2)$$

onde ε_o é a amplitude da deformação e δ é o ângulo de fase, também chamado de ângulo de perda.

No caso elástico ideal, $\delta = 0$ e a razão ε/σ expressa o módulo elástico de flexibilidade flexibilidade. No caso anelástico $\delta \neq 0$ e a razão ε/σ é uma quantidade complexa, chamada flexibilidade complexa, onde ε é uma função de (NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972):

$$J^*(\omega) \equiv \frac{\varepsilon}{\sigma} = |J|(\omega) e^{-i\delta(\omega)} \qquad (3)$$

Aqui, $|J|(\omega)$ ε $\delta(\omega)$ são duas funções resposta dinâmicas reais. Por outro lado, a deformação pode ser escrita como:

$$\varepsilon = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) e^{i\omega t} \qquad (4)$$

onde ε_1 é a amplitude do componente da deformação, que está em fase com a tensão, e ε_2 é a amplitude do componente da deformação que está defasada de 90^0 . Assim:

$$J^*(\omega) = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \qquad (5)$$

onde $J_1(\omega) = \varepsilon_2/\sigma_o$ é a parte real chamada flexibilidade armazenada e $J_2(\omega) = \varepsilon_2/\sigma_o$ é a parte imaginária chamada flexibilidade de perda.

As funções $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ também são funções respostas dinâmicas reais. A Figura 1 mostra que as funções $|J|$ e δ são relacionadas por J_1 e J_2 pela equação:

$$|J|^2 = J_1^2 + J_2^2 \qquad (6)$$

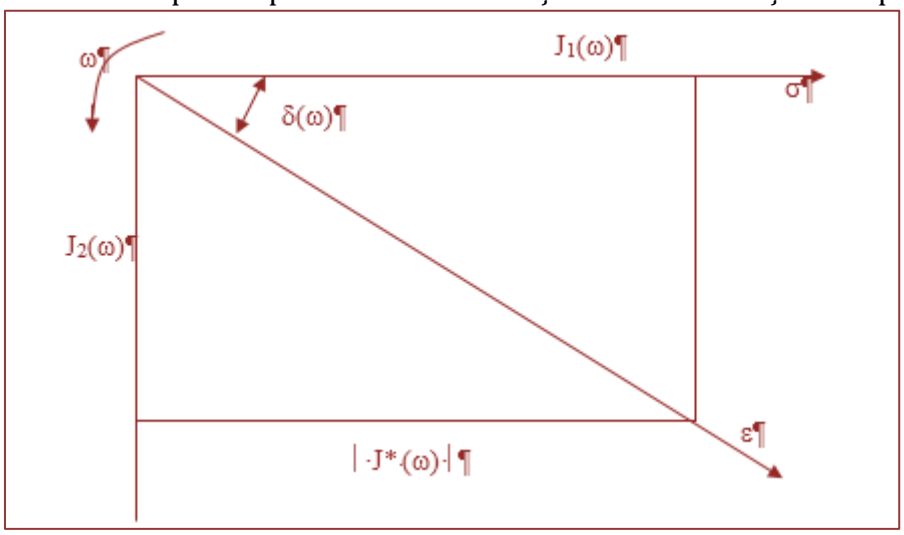
Portanto, pode-se obter o atrito interno em função dos módulos de flexibilidade:

$$\tan\delta = \frac{J_2(\omega)}{J_1(\omega)} = Q^{-1} \qquad (7)$$

Da mesma maneira, existem relações completamente análogas para o módulo elástico complexo, ou seja:

$$M^*(\omega) \equiv \frac{\sigma}{\varepsilon} = |M|(\omega)e^{i\delta(\omega)} \qquad (8)$$

Figura 1 - Plano complexo apresentando as relações entre as funções resposta reais



(NOWICK, 1972).

2.1.2. MODELOS MECÂNICOS

As funções resposta constituem uma das possibilidades de descrição do comportamento anelástico. Outra maneira possível é em termos de um conjunto de parâmetros intrínsecos ao material. Neste caso, a relação entre tensão e deformação é expressa através de uma equação diferencial ou por meio de tensores e pode ser visualizada por modelos mecânicos adequados.

Podem-se citar, como exemplos, dois modelos mais conhecidos, o modelo de Voigt e o modelo de Maxwell.

O modelo de Voigt é o mais conveniente para descrever o módulo de flexibilidade. Esse modelo associa uma mola em paralelo com um amortecedor, relacionando a tensão e a deformação com o módulo de flexibilidade pela seguinte equação diferencial (NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972):

$$J\sigma = \varepsilon + \tau\dot{\varepsilon} \qquad (9)$$

onde J é o módulo de flexibilidade e τ é o tempo de relaxação a tensão constante.

O modelo de Maxwell é o mais conveniente para descrever o módulo de elasticidade. Esse modelo associa uma mola em série com um amortecedor, e relacionando a tensão e a deformação com o módulo de elasticidade pela seguinte equação diferencial (NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972):

$$\sigma + \tau \dot{\sigma} = M\tau \dot{\varepsilon} \qquad (10)$$

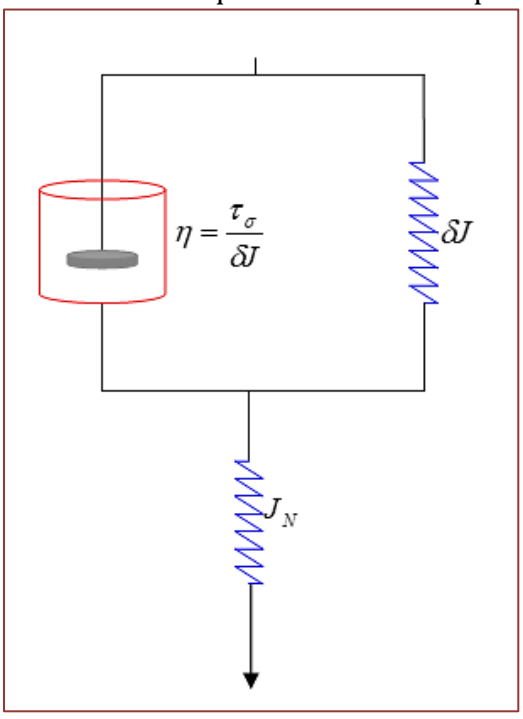
onde M é o módulo de elasticidade e τ é o tempo de relaxação a deformação constante.

Os modelos mecânicos de Voigt e Maxwell não explicam completamente o comportamento de um sólido real. Portanto, para explicar completamente o comportamento de um sólido anelástico padrão foi desenvolvido o modelo dos três parâmetros, representado na Figura 2, que é constituído por uma associação em paralelo de uma mola e um amortecedor, associados em série com outra mola.

Usando o modelo dos três parâmetros, pode-se combinar, por meio de uma equação linear homogênea, a tensão e a deformação e suas derivadas de primeira ordem em função do tempo para encontrar, as funções respostas dinâmicas $J_1(\omega)$ e J_2:

$$J_R\sigma + \tau_\sigma J_N \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau_\sigma \dot{\varepsilon} \qquad (11)$$

Figura 2 - Modelo esquemático dos três parâmetros



onde J_R é a flexibilidade relaxada, representando a flexibilidade total (intantânea + relaxada); J_N é a flexibilidade não relaxada, representando a parte instantânea (puramente elástica); τ_σ é o tempo de relaxação sob tensão constante; ε é a deformação e σ é a tensão.

Considerando-se separadamente as partes real e imaginária (ω), substituindo $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$ e $\varepsilon = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) e^{i\omega t}$ na equação (11), obtém-se:

$$J_R = J_1 + \omega\tau_\sigma J_2 \quad \text{e} \quad \omega\tau_\sigma J_N = \omega\tau_\sigma J_1 - J_2 \tag{12}$$

Portanto:

$$J_1(\omega) = J_N + \frac{\delta J}{\left(1+\omega^2\tau_\sigma^2\right)} \tag{13}$$

$$J_2(\omega) = \delta J \frac{\omega\tau_\sigma}{\left(1+\omega^2\tau_\sigma^2\right)} \tag{14}$$

com $\delta J = J_R - J_N$, é chamado de relaxação da flexibilidade.

As equações (13) e (14) são conhecidas como equações de Debye e os gráficos correspondentes são apresentados na Figura 3.

Qualquer função da freqüência que tenha a forma da equação (14) é denominada um pico característico de Debye (NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972).

Aplicando o modelo de Maxwell, de maneira análoga, substituindo $\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$ e $\sigma = (\sigma_1 - i\sigma_2) e^{i\omega t}$ na seguinte equação:

$$\sigma + \tau_\varepsilon \dot{\sigma} = M_R\varepsilon + M_N\tau_\varepsilon \dot{\varepsilon} \tag{15}$$

obtém-se:

$$M_1(\omega) = M_R + \delta M \frac{\omega^2\tau_\varepsilon^2}{\left(1+\omega^2\tau_\varepsilon^2\right)} \tag{16}$$

$$M_2(\omega) = \delta M \frac{\omega\tau_\varepsilon}{\left(1+\omega^2\tau_\varepsilon^2\right)} \tag{17}$$

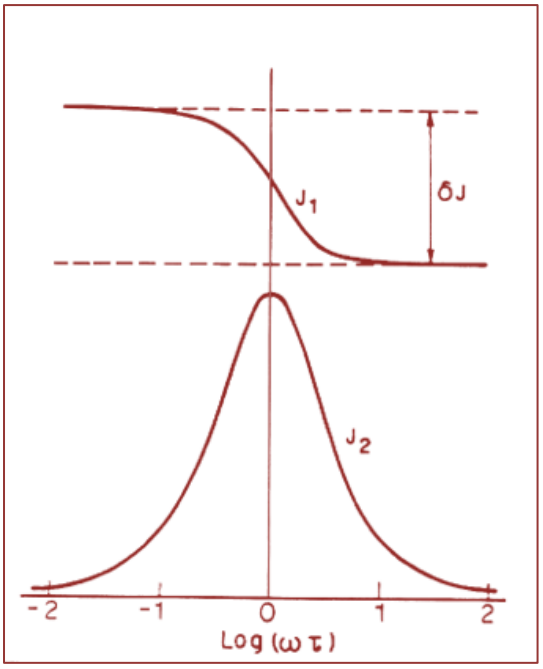
com $\delta M = M_R - M_N$.

Da mesma forma, a equação para o atrito interno $(\tan\delta)=Q^{-1}$ também pode ser expressa como um pico característico de Debye (NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972):

$$\tan\delta(\omega)=\frac{J_2(\omega)}{J_1(\omega)}=\frac{\Delta}{(1+\Delta)^2}\frac{\omega\tau}{(1+\omega^2\tau^2)}=Q^{-1} \qquad (18)$$

com $\tau^2 = (\tau_\sigma\tau_\varepsilon)$ e $\Delta = \delta J / J_N = \delta M / M_R$, chamada intensidade de relaxação.

Figura 3 - Módulos flexibilidades $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$



(NOWICK, 1972).

A relação entre a altura do pico e a intensidade de relaxação é dada por (NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972):

$$\tan\delta_{max}=\frac{\Delta}{2(1+\Delta)^{\frac{1}{2}}}(\delta_{max}\rightarrow\omega\tau)=Q^{-1}_{max} \qquad (19)$$

A intensidade de relaxação Δ é obtida através da altura do pico, enquanto o tempo de relaxação médio τ é obtido da freqüência em que o pico ocorre.

O que foi exposto até aqui é válido somente para o caso de um sólido anelástico padrão, onde são necessários apenas três parâmetros independentes.

No caso de sólidos mais complexos (reais), a descrição do comportamento anelástico é feita aumentando-se o número de parâmetros.

Qualquer uma das funções resposta $J_1(\omega)$, $J_2(\omega)$, $M_1(\omega)$, $M_2(\omega)$, $\tan\delta(\omega)$ pode ser plotada em função de $\log\omega\tau$. Aqui, a freqüência (ω) varia enquanto o tempo de relaxação τ é mantido constante. Em termos experimentais, isto é difícil de realizar.

Outra maneira alternativa de se obter um pico de Debye é variar o tempo de relaxação, enquanto a freqüência é mantida constante. Isto ocorre quando é valida a equação de Arrhenius (NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972; FAST, 1976):

$$\tau = \tau_o e^{\frac{E}{kT}} \qquad (20)$$

onde T é a temperatura absoluta, k é a constante de Boltzmann e E é a energia de ativação do processo de difusão.

Neste caso, o tempo de relaxação varia em certo intervalo, simplesmente variando a temperatura do sistema (LAMBRI, 1994). Substituindo a substituição da equação (20) na equação (18), pode-se obter o atrito interno em função da temperatura, pela seguinte relação:

$$Q^{-1} = \Delta \operatorname{sech}\left[\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p}\right)\right] \qquad (21)$$

onde $\Delta = 2Q^{-1}_{max}$ (T_p/T) e T_p é a temperatura correspondente à altura máxima do pico de atrito interno.

2.1.3. SISTEMA DE VARIÁVEIS INTERNAS

Uma outra forma de descrever o comportamento anelástico é através das variáveis internas, onde o estado do sólido anelástico é descrito completamente em termos de sua temperatura T, da tensão aplicada σ e de uma variável interna Φ (concentração de defeitos) que acopla as grandezas mecânicas, ou seja, a tensão e a deformação. Numa primeira condição, pode-se considerar um estado de tensão nula ($\sigma = 0$), definindo um valor de equilíbrio para Φ, que será escolhido como Φ = 0.

Logo, para um sistema onde a temperatura permanece constante, pode-se escrever a deformação como (NOWICK, 1972):

$$\varepsilon(\sigma, \Phi) = J_N \sigma + \Psi\Phi \qquad (22)$$

onde J_N é a flexibilidade não relaxada.

O termo ΨΦ representa a deformação anelástica, sendo que a variável Ψ mede o acoplamento entre a variável interna Φ e a deformação ε. Seu valor depende da natureza da deformação, ou seja, se ela é longitudinal em determinada direção cristalográfica ou é transversal. Uma segunda condição é considerar um valor de equilíbrio para Φ, ou seja, $\Phi \neq 0$, e representá-lo por $\overline{\Phi}$, para cada valor de tensão aplicada (NOWICK, 1972), ou seja:

$$\overline{\Phi} = \mu\sigma \qquad (23)$$

onde μ é uma constante de proporcionalidade e depende do tipo de tensão aplicada e da temperatura.

Uma terceira condição para o sistema é considerar que, com uma mudança na tensão, a variável interna Φ aproxima-se de um valor de equilíbrio em um período de tempo. Desta forma, tem-se:

$$\dot{\Phi} = -\frac{1}{\tau}\left(\Phi - \overline{\Phi}\right) \qquad (24)$$

Portanto, um sólido anelástico padrão pode ser representado pelas três últimas equações. Já para um caso mais geral, pode-se descrever um sólido por n variáveis internas, ou seja, Φ_p (onde p =1, 2,...n). Nesse caso, pode-se considerar a condição de $\overline{\Phi}_p = 0$ e $\sigma = 0$, e pode-se reescrever a deformação para todos os valores de p na seguinte forma:

$$\varepsilon = J_n\sigma + \sum_{p=1}^{n} \Psi_p \Phi_p \qquad (25)$$

onde o somatório representa a deformação anelástica.

Analogamente, cada variável interna Φ_p tem um valor de equilíbrio dado por (NOWICK, 1972):

$$\overline{\Phi}_p = \mu_p \sigma \qquad (26)$$

Quando todas as variáveis internas Φ_p estão fora do equilíbrio, cada uma delas aproxima-se do equilíbrio numa taxa que depende do desvio de todas as outras variáveis de seus respectivos valores de equilíbrio, o que caracteriza a anelasticidade como um processo termodinâmico proveniente do acoplamento entre as variáveis mecânicas e determinadas variáveis internas.

Tais variáveis internas representam as imperfeições da rede, como por exemplo, defeitos pontuais (que é o caso de interesse para esse estudo). Sob o ponto de vista microscópico, pode-se supor um metal com estrutura CCC com certa quantidade de um elemento intersticial e tensionado na direção [100]. Antes da aplicação da tensão, os N átomos do elemento intersticial distribuem-se igualmente entre os três tipos de sítios. Logo, considerando o sistema de coordenadas (x, y e z) pode-se escrever:

$$N_X = N_Y = N_Z = \frac{N}{3} \qquad (27)$$

Devido à influência da tensão, o número de átomos nos sítios Z aumentará enquanto nos sítios X e Y diminuirá, que implica numa migração induzida por tensão para o sítio Z. Após certo tempo, o número de átomos dos sítios Z sofre certo aumento dado por (FAST, 1976):

$$n = N_Z - \frac{N}{3} \tag{28}$$

onde n e N_z são funções do tempo.

Quando a tensão é removida, o excesso de átomos nos sítios Z retorna para suas posições iniciais nos sítios X e Y. Se a concentração do elemento intersticial for baixa, não há interação entre os átomos intersticiais. A taxa de diminuição de n, quando a tensão é removida, é dada por (FAST, 1976):

$$\dot{n} = -\frac{n}{\tau} \tag{29}$$

onde τ é o tempo de relaxação.

Portanto, a relaxação de Snoek (HANECZOK, 2000; SCHALLER, 2001) é produzida por saltos de átomos intersticiais e o tempo de relaxação do processo τ é relacionado ao tempo médio $\bar{\tau}$ de permanência do átomo no interstício ou à sua freqüência média de salto de uma posição intersticial para outra. Essa freqüência de salto é dada por:

$$f = \frac{1}{\bar{\tau}} \tag{30}$$

Supondo que o número de intersticiais nos sítios Z é N_z, a taxa em que esses átomos deixam os sítios é $N_z / \bar{\tau}$.

Quando nenhuma tensão é aplicada, exatamente metade dos intersticiais abandona os sítios X para ir para os sítios Y e a outra metade vai para os sítios Z; o mesmo ocorre com os sítios Y e Z, pois nenhum sítio é energicamente mais privilegiado.

Assim, a taxa nas quais os intersticiais entram nos sítios Z provenientes dos sítiosX é $N_x / 2\bar{\tau}$ e vindo dos sítios Y é $N_y / 2\bar{\tau}$.

Logo, a variação dos intersticiais nos sítios Z é dada por (FAST, 1976):

$$\dot{N}_Z = -\frac{N_Z}{\bar{\tau}} + \frac{N_X}{2\bar{\tau}} + \frac{N_Y}{2\bar{\tau}} \tag{31}$$

Por outro lado, sendo *N* o número total de interstícios, tem-se:

$$N = N_X + N_Y + N_Z \Rightarrow N_X + N_Y = N - N_Z \tag{32}$$

Substituindo na equação (31), tem-se:

$$\dot{N}_Z = \frac{N - 3N_Z}{2\bar{\tau}} \quad \text{e} \quad \ddot{N}_Z = -\frac{3}{2}\frac{\left(N_Z - \frac{N}{3}\right)}{\bar{\tau}^2} \tag{33}$$

Das equações (28) e (29), tem-se:

$$\begin{aligned} \dot{n} &= -\frac{3}{2}\frac{n}{\bar{\tau}} \\ -\frac{n}{\tau} &= -\frac{3}{2}\frac{n}{\bar{\tau}} \\ \tau &= \frac{2}{3}\bar{\tau} \end{aligned} \tag{34}$$

Numa rede CCC um átomo intersticial pode saltar somente para 4 das 6 posições cúbicas, daí a origem do fator $2/3$. Considerando os conceitos e as equações descritas até o momento sobre o comportamento anelástico, pode-se na seqüência descrever os parâmetros para se medir a anelasticidade do material.

2.2. ATRITO INTERNO

2.2.1. INTRODUÇÃO

As medidas de atrito interno foram realizadas utilizando um pêndulo de torção (KÊ, 1999). Estas medidas são fundamentais para o fornecimento de informações sobre o comportamento de gases dissolvidos em solução sólida nos metais e ligas (INDRAWIRAWAN, 1987), o que contribui para melhor caracterização das propriedades anelásticas desses materiais. O atrito interno é um fenômeno produzido devido ao movimento desses átomos, que ocupam posições intersticiais ou substitucionais dentro da rede cristalina metálica, tendo seu módulo como o gradiente da energia dissipada pelo sistema.

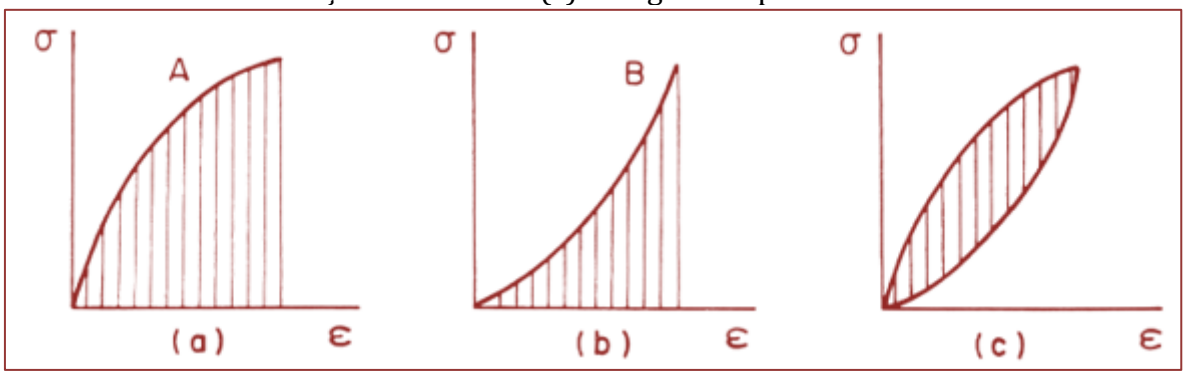
O estudo de atrito interno envolve o conceito de relaxação anelástica. Considera-se um pêndulo de torção uma haste metálica sob a ação de uma tensão mecânica externa. Se a tensão aplicada for constante, a maior parte da deformação ocorre instantaneamente e uma outra pequena parte aparece como um aumento gradual na sua deformação denominada de efeito pós-elástico, que é uma aproximação da deformação elástica de seu valor de equilíbrio após a aplicação de uma tensão. Supondo que a tensão aplicada seja temporal periódica, haverá um atraso da deformação, isto é, existe uma diferença de fase entre tensão e a deformação, onde essa diferença de fase é denominada ângulo de perda δ e mede a porção de energia que é dissipada em cada ciclo.

Essa energia dissipada pode ser representada em um diagrama $\sigma \times \varepsilon$, conforme a representação na Figura 4.

A energia elástica armazenada durante a aplicação da tensão é representada pela área sob a curva A da Figura 4, isto é:

$$A = \int \sigma d\varepsilon \qquad (35)$$

Figura 4 - Diagrama de σ x ε apresentando a energia dissipada em um ciclo de oscilação: (a) energia armazenada durante a aplicação da tensão, (b) energia recuperada durante a remoção da tensão e (c) energia dissipada no ciclo



(HAYDEN, 1965).

A energia elástica recuperada durante a remoção da tensão é representada pela área sob a curva B da Figura 4 e a energia dissipada em um ciclo é igual à área sob a curva A menos a área sob a curva B da Figura 4, que é a área encerrada no diagrama na figura (c). Essa área é uma função da freqüência com a qual a tensão é aplicada e removida (HAYDEN, 1965). Se a freqüência de oscilação do sistema é menor que a freqüência de salto dos átomos intersticiais, o ciclo é isotérmico e a área encerrada no diagrama é pequena. Por outro lado, se a freqüência de oscilação do sistema é maior que a freqüência de salto dos átomos intersticiais, o ciclo é adiabático e novamente a área encerrada é pequena. Logo, existe uma freqüência intermediária para a qual a área é máxima. A medida do atrito interno é dada pela razão entre a energia dissipada num ciclo de tensão ΔW e a máxima energia elástica armazenada no material W.

A energia dissipada por unidade de volume num ciclo completo é dada por (NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972):

$$\Delta W = \oint \sigma d\varepsilon = \pi J_2 \sigma_0^2 \qquad (36)$$

O máximo de energia armazenada por unidade de volume é dado por (NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972):

$$W = \int_{\omega t=0}^{\frac{\pi}{2}} \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \qquad (37)$$

Portanto, tem-se:

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \left(\frac{J_2}{J_1} \right) = 2\pi \tan\delta = 2\pi\, Q^{-1} \qquad (38)$$

A equação (38) representa a fração de energia perdida por ciclo completo devido ao comportamento anelástico e a quantidade Q^{-1} é conhecida como o atrito interno do material (NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972).

Logo, pode-se utilizar $\Delta W / W$ para obter o atrito interno em função da freqüência (a temperatura constante) ou em função da temperatura (a freqüência constante). No caso de oscilações livres, a amplitude diminui com o tempo e o decremento logarítmico $(\Gamma) = \Delta W / W$ é usado como uma medida do amortecimento. Ele é definido como o logaritmo natural da relação entre uma amplitude A_n e a sucessiva A_{n+1} (NOWICK, 1972; DE BATIST, 1972). Assim, pode-se medir o atrito interno pela seguinte relação:

$$Q^{-1} = \tan\delta = \frac{\Gamma}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \ln \frac{A_n}{A_{n+1}} \qquad (39)$$

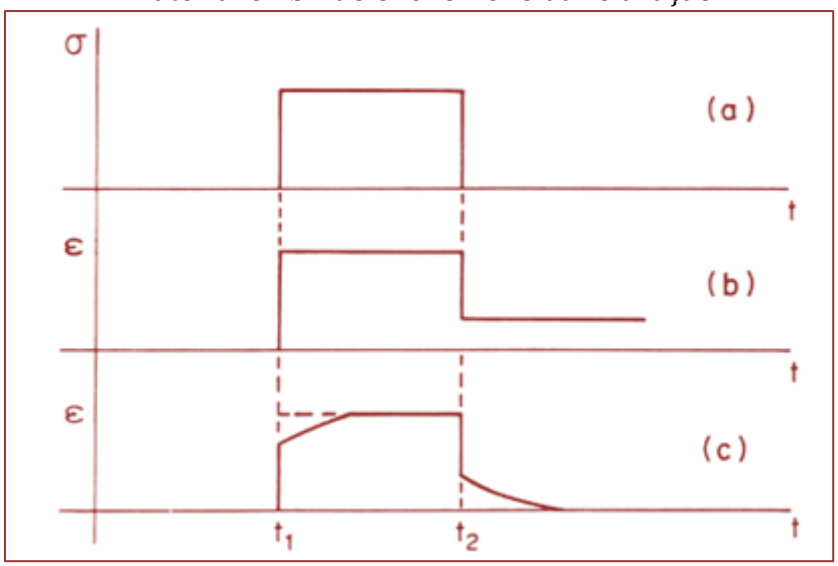
A relaxação anelástica do material refere-se ao tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio interno (LAMBRI, 1994). O amortecimento provocado pelos átomos intersticiais vai depender da razão entre a freqüência de salto dos átomos e a freqüência de oscilação da amostra. Ele é tanto maior quando as duas freqüências são da mesma ordem de magnitude. Se a freqüência de saltos dos átomos é muito menor que a freqüência de oscilação, o equilíbrio interno do sistema não acompanha a mudança de condições. Por outro lado, se a freqüência de salto é muito maior que a freqüência de oscilação o equilíbrio interno ajusta-se continuamente, não havendo tempo para a

relaxação, o que mostra a dependência do atrito interno da freqüência (FAST, 1976). Além da relaxação, outro fenômeno que provoca dissipação de energia é a histerese. Ao completar um ciclo, a deformação não retorna a zero quando a tensão é nula; ocorre uma deformação remanescente.

A Figura 5 apresenta a diferença entre relaxação e histerese para o caso de uma tensão constante aplicada entre os instantes t_1 e t_2 (FAST, 1976). Um material que apresenta o fenômeno de relaxação necessita de um tempo para que a deformação se auto-ajuste, enquanto que um material exibindo o fenômeno de histerese responde imediatamente à tensão aplicada, mas apresenta uma deformação remanescente que permanece após a tensão ser removida.

Considerando um material que apresente somente o fenômeno de relaxação e submetido a uma tensão oscilante no tempo, sua deformação será defasada com relação à tensão como mostrada na Figura 6, onde δ é o ângulo de defasagem e ω é a freqüência angular de oscilação.

Figura 5 - (a) Tensão constante aplicada entre os instantes t_1 e t_2. Para esta tensão, em (b) é representado um material que apresenta o fenômeno da histerese, e em (c), um material exibindo o fenômeno da relaxação

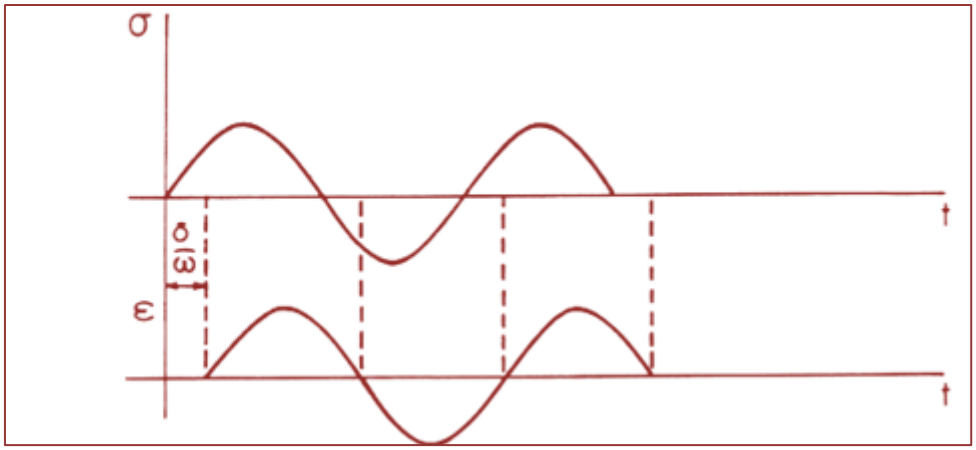


(FAST, 1976).

2.2.2. DEFEITOS PONTUAIS

O atrito interno representa o comportamento anelástico de materiais e pode ser considerado como uma manifestação de processos internos de relaxação.

Figura 6 - Diagramas σ x t e ε x t para um material que exibe a relaxação submetida a uma tensão periódica temporal



(FAST, 1976).

Em nível microscópico, a relaxação é devida a mecanismos atômicos e sua análise pode ser feita através da teoria do dipolo elástico (NOWICK, 1972).

Dentre os processos de relaxação existentes, é de interesse para este trabalho aqueles que se originam a partir de imperfeições cristalinas conhecidas como defeitos pontuais (KITTEL, 1965; ASCHOROFT, 1976; DAMASK, 1963).

Os tipos mais simples de defeitos pontuais elementares (CALLISTER, 1991; ASKELAND, 2003) são:

A. Vacância, que representa um vazio na rede cristalina;

B. Impureza substitucional, que é identificada como a substituição de um átomo da rede por outro de espécie diferente;

C. Impureza intersticial, que define a presença de átomos nos interstícios da rede cristalina.

Os defeitos pontuais podem apresentar-se em metais puros (constituído de um único elemento) ou em ligas (associação de dois ou mais elementos). O metal que apresenta em maior proporção na liga é chamado de solvente ou metal base, enquanto que o metal que apresenta menor quantidade é denominado soluto.

Quando dois elementos distintos têm propriedades químicas análogas, de maneira que eles apresentem pouca afinidade química entre si, ocorre a formação de cristais através da coexistência pacífica entre os átomos. Estes cristais constituem uma solução sólida e a condição para que ela ocorra é que os raios atômicos sejam semelhantes, ou seja, satisfazem os coeficientes do fator de empacotamento (HIGGINS, 1982).

Se por outro lado, os elementos diferem muito com relação às suas características químicas, os átomos são atraídos uns pelos outros e ocorre a formação de um composto químico (composto intermetálico).

Os defeitos pontuais apresentam algumas características importantes, dentre as quais se podem destacar (KITTEL, 1965; ASCHOROFT, 1976):

A. Provocam uma distorção da rede em torno de suas posições;

B. Existe uma concentração de equilíbrio que é definida por parâmetros termodinâmicos (dentre eles destaca-se a energia de formação do defeito); e

C. Em geral são móveis e capazes de migrar através da rede cristalina.

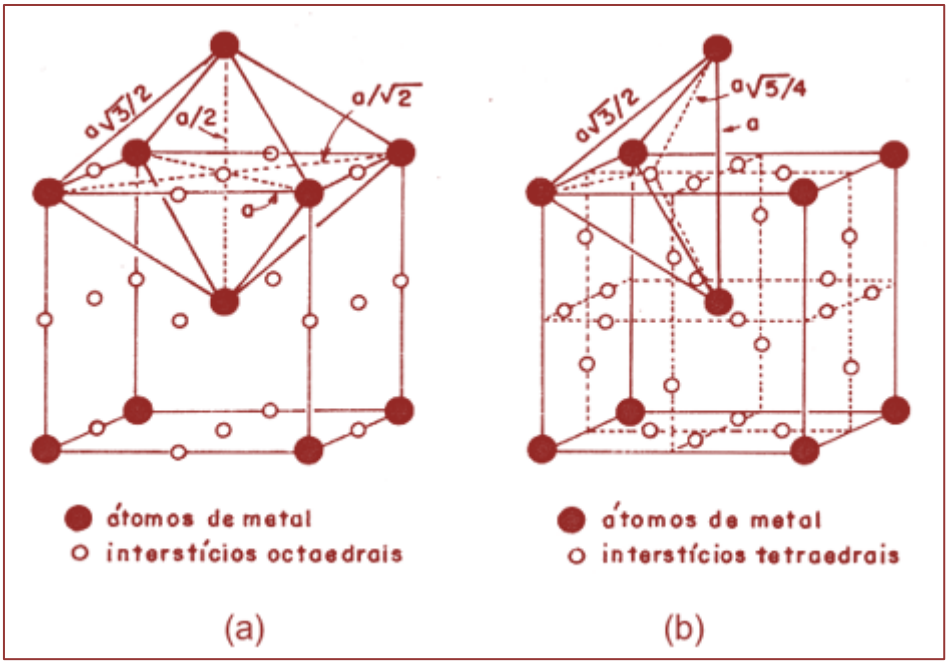
2.2.3. GASES INTERSTICIAIS

As mudanças em algumas propriedades de metais e ligas dependem dos níveis de gases dissolvidos intersticialmente (VEDENYAPIN, 1979), apresentando influências diferentes quando em solução sólida e quando ocorre precipitação de segundas fases na matriz metálica.

Os átomos não-metálicos com pequeno raio iônico ou atômico (em comparação com os átomos do solvente metálico), tais como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio ou carbono, quando dissolvidos nos metais ocupam posições intersticiais na rede (FAST, 1976; NOWICK, 1972). Nas estruturas cúbica de corpo centrado (CCC), existem dois tipos diferentes de interstícios (BESHERS, 1964): interstícios de simetria octaedral e de simetria tetraedral, conforme estão representados na Figura 7 (CALLEN, 1960).

A estrutura CCC pode acomodar átomos pequenos de outros elementos em seus interstícios, de modo que os raios máximos de esferas rígidas que podem ser inseridas sem causar deformação na rede do solvente dependem do tamanho dos interstícios.

Figura 7 - Estrutura cúbica de corpo centrado: (a) interstícios octaedrais; (b) interstícios tetraedrais



(FAST, 1976).

As distorções locais provocadas pelos solutos intersticiais podem ser discutidas utilizando a teoria da anelasticidade, pela aplicação do conceito de dipolo elástico, no qual o defeito é descrito como um dipolo elástico (BESHERS, 1970) e pode ser caracterizado pelo tensor λ^{p}_{ij}. A simetria deste tensor corresponde à simetria da distorção local da rede, geralmente à simetria do defeito (MINER, 1970). Em cristais cúbicos, a variação relativa no parâmetro de rede a é dada por (FROMM, 1980):

$$\frac{1}{a_o}\frac{da}{dx} = (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) \qquad (40)$$

onde: $_a$ o parâmetro de rede do metal puro; λ_1, λ_2 e λ_3 as dilatações por fração molar *x* dos defeitos nas direções dos eixos principais do tensor λ.

Desta forma, o parâmetro de rede aumenta linearmente com a concentração dos defeitos.

2.2.4. FORMAÇÃO DE AGRUPAMENTOS

Uma solução sólida ideal apresenta uniformidade entre os vários componentes das forças de coesão entre os átomos (ASKELAND, 2003). As interações atômicas são idênticas e há uma distribuição aleatória dos componentes na solução.

Em soluções sólidas reais, ocorrem interações distintas entre as componentes das forças de coesão e surge certo grau de agrupamento entre os átomos vizinhos, que depende da natureza das forças. Sendo assim, o comportamento de átomos intersticiais em soluções sólidas pode ser estudado pelo processo de relaxação Snoek (SZKOPIAK, 1976).

Os agrupamentos de átomos intersticiais (WELLER, 1992) podem apresentar efeitos anelásticos mensuráveis, dependendo de sua natureza. É interessante notar que numa medida anelástica ocorrem simultaneamente relaxações devidas a átomos intersticiais isolados e a agrupamentos (STIEGLER, 1963). Assim, é necessário separar os tipos de relaxação na interpretação de um processo.

Um agrupamento pode ser caracterizado por um tempo de relaxação que é associado à taxa de reorientação no cristal e por uma intensidade de relaxação que é uma medida de sua concentração (LAMBRI, 1994).

Um material que apresenta *n* processos de relaxação independentes terá contribuição individual de cada processo para a relaxação total seja pequena, e possui atrito interno dada pela seguinte expressão (GIBALA, 1966a; 1966b):

$$Q^{-1} = \sum_{i=1}^{n} A_i \frac{2\pi f \tau_i}{1 + (2\pi f \tau_i)^2} \qquad (41)$$

onde *f* é a freqüência aplicada, τ_i é o tempo de relaxação do i - ésimo processo e A_1 é a fração da relaxação total devida ao processo i.

Nos metais CCC, a geometria dos agrupamentos é tal que os campos de deformação produzidos por eles possuem simetria não cúbica (GIBALA, 1966a; 1966b).

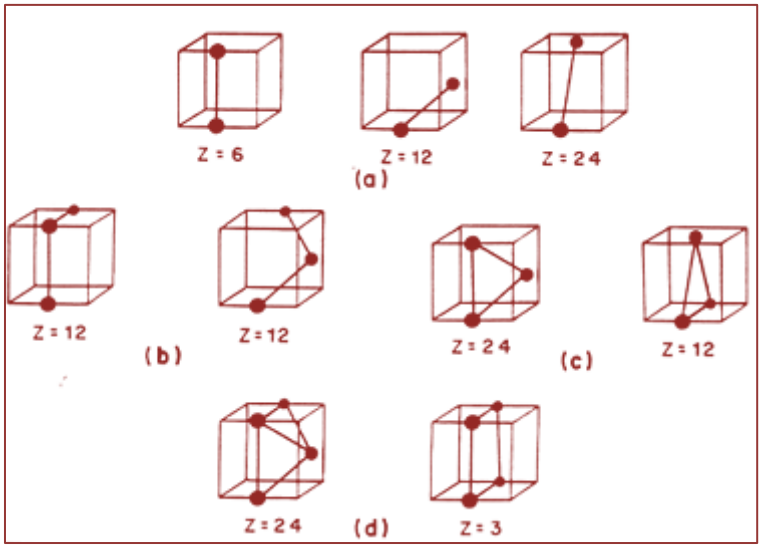
Os agrupamentos dos átomos intersticiais podem ocorrer em torno de átomos da matriz ou em torno de átomos substitucionais. No primeiro caso, Gibala e Wert (1966a; 1966b) estudaram o agrupamento de dois (pares), três (tripletos) e quatro (quadrupletos) átomos de oxigênio em torno de um átomo de nióbio. Eles verificaram que as intensidades de relaxação desses processos aumentaram com o aumento da concentração de oxigênio em várias configurações. Essas configurações são apresentadas na Figura 8.

Supondo que existe um equilíbrio entre os átomos ligados em agrupamentos e os átomos isolados, a concentração dos átomos em agrupamentos de tamanho $_n$, C_n, pode ser relacionada às concentrações dos átomos isolados C_1 pela expressão (GIBALA, 1966a; 1966b):

$$C_n = Z_n 3^{-n} C_1^n \exp\left(\frac{-\Delta S_n^o}{R}\right)\exp\left(\frac{\Delta H_n^o}{RT}\right) \qquad (42)$$

onde Z_n é uma constante configuracional que determina o número de configuração do agrupamento de tamanho n , 3^{-n} é a ocupação dos sítios octaedrais pelos intersticiais, ΔS^o_n e ΔH^o_n são, respectivamente a variação de entropia e de entalpia para a dissociação do agrupamento nos seus n átomos isolados.

Figura 8 - Configurações possíveis para: (a) pares, (b) e (c) tripletos e (d) quadrupletos



(GIBALA, 1966a; 1966b).

Assim, eles chegaram às seguintes conclusões:

A. Em uma dada temperatura, os processos com menor tempo de relaxação têm maiores intensidades, indicando que eles são predominantes;

B. O tempo de relaxação de cada processo tem dependência temporal característica de processos termicamente ativados;

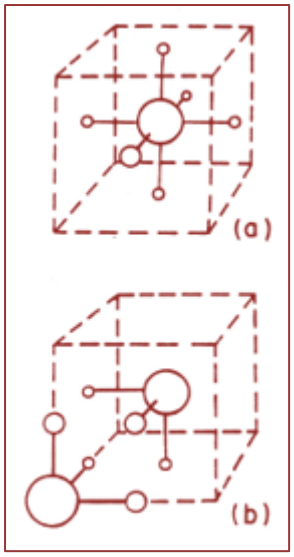
C. A intensidade de relaxação diminui com o aumento de temperatura (dependência do tipo 1/T); e

D. Há predominância do processo devido a átomos isolados sobre os processos devidos aos agrupamentos.

Com relação aos agrupamentos em torno de átomos substitucionais, Bunn e colaboradores (1962) estudaram os picos Zr-O e O-Zr-O em nióbio e Mosher e colaboradores (1970) estudaram os picos Zr-N e Zr-N-Zr em nióbio. Estes últimos, a partir de medidas feitas em amostras policristalinas, esboçaram a geometria dos agrupamentos. A Figura 9 exibe essa geometria (MOSHER, 1970).

Pode acontecer também o fato de átomos intersticiais serem aprisionados por outros átomos intesticiais de espécie diferente. Um caso comum é o aprisionamento do hidrogênio por impurezas intersticiais. Neste caso, a energia de ligação entre o hidrogênio e os átomos de impurezas depende da posição ao átomo de hidrogênio com relação ao átomo de impureza considerado.

Figura 9 - Configuração de intersticiais octaedrais em torno de solutos substitucionais em cristal CCC (a) único átomo substitucional. (b) par substitucional



(MOSHER, 1970).

Shirley e colaboradores (1983) fizeram uma investigação teórica do aprisionamento do hidrogênio por impurezas de oxigênio e nitrogênio nos metais CCC nióbio, vanádio e tântalo. No modelo proposto por eles, os átomos das impurezas são localizados nos sítios octaedrais e saltam ao redor dos sítios octaedrais.

A interação entre o átomo de hidrogênio e o átomo de impureza produz um pico de relaxação, referenciado como pico-hidrogênio (FUKAI, 1983; 1984).

Schiller e Schneiders (1975) avaliaram a influência do oxigênio no pico hidrogênio em nióbio puro. Este pico é representado como O-H, onde verificaram que a altura do pico depende da concentração de hidrogênio e que ele ocorre em torno de 100K, no intervalo entre 700 e 18Hz. O pico O-H foi estudado em ligas Nb-Zr por Grandini e colaboradores

(1994). Interações entre os intersticiais oxigênio e nitrogênio também podem ocorrer quando ambos estão presentes na matriz metálica, por exemplo, pico O-N em nióbio (SZKOPIAK, 1975; VAN OIJEN, 1964).

Em síntese, pode-se dizer que átomos intersticiais presentes em metais (NUMAKURA, 2003) e ligas CCC produzem o efeito Snoek. Nos metais puros, os picos de relaxação devido às interações entre os átomos intersticiais e os átomos da matriz já são bem conhecidos (picos Snoek ordinários). No caso das ligas CCC, existem interações entre os átomos intersticiais de espécies diferentes, formando os agrupamentos que reduzem e alargam os picos Snoek ordinários, devido à introdução de picos subsidiários (SZKOPIAK, 1975; MINER, 1970). Wert (1970) fez uma importante revisão dos principais picos que ocorrem na relaxação de átomos intersticiais em metais com estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC).

2.3. FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS

2.3.1. TERMODINÂMICA DA RELAXAÇÃO

As funções termodinâmicas não são expressas somente em função das variáveis de estado externas, mas também em função das variáveis internas, e possibilitam estudar as propriedades de relaxação sob o ponto de vista termodinâmico (ALEFELD, 1970; CALLEN, 1960).

Considerando a tensão σ, a deformação ε, a temperatura T e as variáveis internas X_p (concentração de defeitos) como variáveis independentes, define-se a função de Gibbs por unidade de volume pela seguinte expressão (NOWICK, 1972):

$$g = u - Ts - \varepsilon\sigma \qquad (43)$$

onde u e s são, respectivamente, a energia interna e entropia por unidade de volume.

Combinando-se a primeira e segunda lei da termodinâmica, têm-se:

$$du = Tds + \sigma d\varepsilon - \sum_p A_p dX_p \qquad (44)$$

onde as quantidades A_p são as variáveis conjugadas a X_p, denominadas afinidades.

Derivando a eq. (43) e utilizando a eq. (44), obtém-se:

$$dg = -sdT - \varepsilon d\sigma - \sum_p A_p dX_p \qquad (45)$$

Entretanto, tem-se (NOWICK, 1972):

$$A_p = -\left(\frac{\partial g}{\partial X_p}\right)_{\sigma,T,X_{q\neq p}}$$
$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{\sigma,X} \qquad (46)$$
$$\varepsilon = -\left(\frac{\partial g}{\partial \sigma}\right)_{T,X}$$

No estado de equilíbrio, com tensão e temperatura constantes, *dg = 0.* Assim, tem-se $A_p = 0$, para todo *p*.

Então, a afinidade é considerada como uma força na direção do equilíbrio quando as variáveis X_p não estão nos seus valores de equilíbrio.

Dependendo das configurações termodinâmicas do sistema considerado, tem-se que utilizar determinada função termodinâmica que possa satisfazer às condições experimentais mais apropriadas. No caso da temperatura e tensão como variáveis independentes, verificou-se que a função de Gibss é mais adequada.

Quando *s*, σ e X_p são tomadas como variáveis independentes, a entalpia por unidade de volume é mais conveniente. Neste caso, tem-se a seguinte equação diferencial (NOWICK, 1972):

$$dh = Tds - \varepsilon d\sigma - \sum_p A_p dX_p \qquad (47)$$

Analogamente, a energia livre de Helmholtz por unidade de volume é mais conveniente, cuja diferencial é (NOWICK, 1972):

$$df = -sdT + \sigma d\varepsilon - \sum_p A_p dX_p \qquad (48)$$

Finalmente, a energia interna por unidade de volume é mais conveniente quando a deformação é constante. Sua diferencial é dada por (NOWICK, 1972):

$$du = Tds + \sigma d\varepsilon - \sum_p A_p dX_p \qquad (49)$$

Supondo que a concentração molar total de defeitos seja C_o, é válida a seguinte condição de conservação:

$$\sum_{p=1}^{n_r} C_p = C_o = const. \qquad (50)$$

onde n_t é o número de tensores λ independentes e C_p é a fração molar de defeitos para um tensor λ com orientação p.

A equação implica que não pode haver mudanças na concentração molar total, mas somente dipolos com determinada orientação podem passar para outra concentração.

Em condições de equilíbrio, para tensão nula, $C_p=C_o/n_t$, para todo p. Tome-se um caso simples, onde a tensão é aplicada ao longo de uma determinada direção, por exemplo, ao longo do eixo x_1. Seu valor é σ_{11} e a correspondente deformação sofrida é ε_{11}. Omitindo os índices, a deformação do material, é dada por (NOWICK, 1972):

$$\varepsilon = J_n\sigma + \sum_{p=1}^{n_t} \lambda^{(p)} \left[C_p - \frac{C_o}{n_t} \right] \qquad (51)$$

O primeiro termo à direita da igualdade corresponde à parcela elástica da deformação, o segundo representa a parcela anelástica e as variáveis $[C_p - C_0/n_1]$ correspondem às variáveis internas Φ_p já vistas anteriormente.

Os valores de equilíbrio das concentrações C_p para uma dada tensão devem ser substituídos na equação (50). Para determiná-los faz-se uso da função de Gibbs por unidade de volume, na forma:

$$dg = -\varepsilon d\sigma - sdT - \sum_p A_p dC_p \qquad (52)$$

Assim, define-se um nível de energia livre E_p associado com o dipolo p por meio da relação (NOWICK, 1972):

$$E_p = \frac{\partial g'}{\partial N_p} = V_o \frac{\partial g'}{\partial C_p} \qquad (53)$$

onde N_p é a concentração de dipolos com orientação p expressa como um número por unidade de volume e g' é a função de Gibbs por unidade de volume g menos a contribuição configuracional da entropia - TS_{cf} , isto é:

$$g' = g + TS_{cf} \qquad (54)$$

Portanto, a quantidade E_p corresponde à energia livre associada com um único dipolo numa determinada orientação p.

Se dg é uma diferencial exata, tem-se:

$$\lambda^{(p)} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial C_p} = \frac{\partial A}{\partial \sigma} \qquad (55)$$

Considerando que $A_p = -\partial g / \partial C_p$, usando as equações (53) e (54), e que a entropia configuracional por unidade de volume, s_{cf}, depende somente da concentração C_p e não de σ, obtém-se (NOWICK, 1972):

$$\frac{\partial E_p}{\partial \sigma} = -V_o \lambda^{(p)} \qquad (56)$$

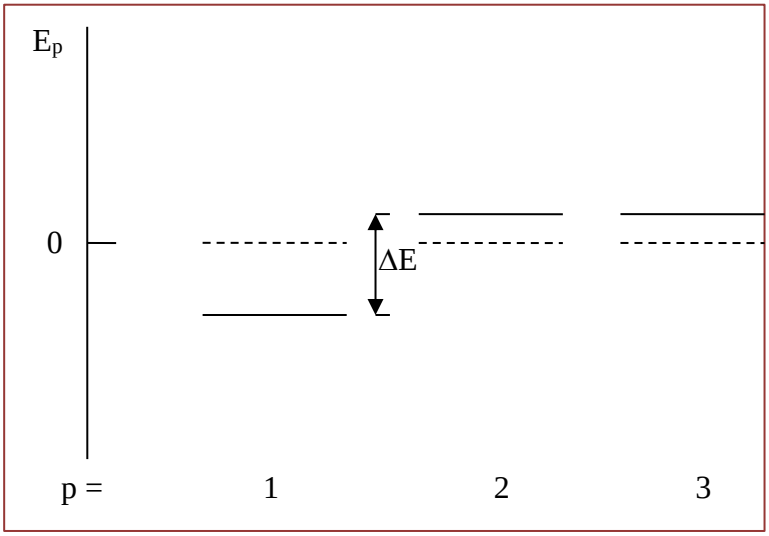
A equação (56) implica que uma tensão externa aplicada ao material origina uma mudança no nível de energia livre do dipolo λ_p se e somente se a presença desses dipolos resultam numa deformação conjugada.

Integrando-se a Equação (56) obtém-se (NOWICK, 1972):

$$E_p = -V_o \lambda^{(p)} \sigma \qquad (57)$$

Os níveis de energia livre dependem somente da tensão externa aplicada, por isso os termos relacionados à concentração não foram considerados. Fazendo-se uma escolha apropriada do zero de energia, a constante de integração pode ser omitida. A Figura 10 exibe esquematicamente os níveis de energia livre antes e após uma tensão aplicada.

Figura 10 – Esquema de separação dos níveis de energia livre devidos a uma tensão externa aplicada para um conjunto de três dipolos



(NOWICK, 1972).

Uma vez separados, os níveis são repostos obedecendo a uma distribuição de Boltzmann. A redistribuição dos dipolos para novos conjuntos de valores de equilíbrio sob a aplicação de uma tensão é denominada reorientação induzida por tensão. Considerando o sistema em contacto com uma fonte de pressão constante, essa reorientação induzida por tensão, satisfaz o teorema de mínima energia para entalpia.

2.4. PROCESSOS DE REAÇÕES GÁS-METAL

O equilíbrio entre uma fase gasosa constituída de moléculas diatômicas de gás A_2 (casos típicos do hidrogênio, oxigênio e nitrogênio) e átomos do gás A dissolvidos no metal (sólido cristalino) (FROMM, 1980) pode ser alcançado sob condições moderadas de pressão e temperatura e descrito pela reação:

$$½A_2(g) \Leftrightarrow A(Me) \tag{58}$$

onde *g* é a fase gasosa, *Me* é o metal e A simboliza hidrogênio, oxigênio e nitrogênio ou qualquer outro elemento que forme gás diatômico. Nesta reação, dois aspectos são importantes: o equilíbrio químico e a cinética da reação.

2.4.1. EQUILÍBRIO QUÍMICO

O equilíbrio químico determina a concentração final de átomos do gás na solução. Baseando-se na reação (58) de dissolução e no fato de que no equilíbrio os potenciais químicos dos átomos na fase gasosa e na solução sólida devem ser iguais, obtém-se (FROMM, 1980):

$$1/2\mu_{A_2} = \mu_A(Me) \tag{59}$$

onde: o potencial químico é definido para o componente j como:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{p,T,N_K,j\neq K} \tag{60}$$

Considerando a energia livre de Gibbs na forma diferencial como:

$$dG = -SdT + Vdp \tag{61}$$

e integrando à temperatura constante, desde a pressão de referência padrão p_0 até uma pressão *p* qualquer, tem-se (FROMM, 1980):

$$G = G^o(T, p_o) + \int_{p_o}^{p} V dp \qquad (62)$$

Para um gás ideal, já que a fase gasosa pode ser considerada como ideal a menos que a pressão seja muito maior que 1atm ou esteja perto do ponto crítico do gás, a equação (62) torna-se (FROMM, 1980):

$$G = G^o(T, p_o) + \int_{p_o}^{p} \frac{nRT}{p} dp \qquad (63)$$

$$\frac{G}{n} = \frac{G^o}{n}(T, p_o) + RT \ln\left(\frac{p}{p_o}\right) \qquad (64)$$

Usando-se como referência padrão à pressão $p_0 = 1$ atm, obtém-se $G^0(T)$, que é a energia livre padrão do componente sob pressão de 1 atm . O potencial químico é a energia livre por mol, então:

$$\mu_{A_2} = \mu^o_{A_2} + RT \ln p_{A_2} \qquad (65)$$

Para soluções não ideais a razão p/p_0 é chamada atividade química do componente na solução a e, portanto, tem-se:

$$\mu_{A(Me)} = \mu^o_{A(Me)} + RT \ln a_{A(Me)} \qquad (66)$$

onde $p_0 = p_{0A2}$ é a pressão no estado padrão, neste caso, igual a 1 atm.

Agora, pela condição de equilíbrio, pode-se igualar as equações (64) e (65) (FROMM, 1980):

$$1/2\left(\mu^o_{A_2} + RT \ln p_{A_2}\right) = \mu^o_{A(Me)} + RT \ln a_{A(Me)} \qquad (67)$$

onde μ^0 é o potencial químico no estado padrão, R é a constante universal dos gases e a_A (Me) é a atividade química dos átomos de gás A dissolvido no metal. A pressão parcial p_{A2} surgiu da definição de potencial químico de um gás ideal.

Assim, a atividade de A dissolvido no metal é então dada por (FROMM, 1980):

$$a_{A(Me)} = \sqrt{p_{A_2}} \exp\left[\frac{-(\mu^o_{A(Me)} - 1/2\mu^o_{A_2})}{RT}\right] = \sqrt{p_{A_2}} \exp\left[-\frac{\Delta G^o}{RT}\right] \qquad (68)$$

ou seja,

$$a_{A(Me)} = K(T)\sqrt{p_{A_2}} \qquad (69)$$

onde $K(T)$ é a constante de equilíbrio da reação de dissolução do gás. Portanto, a constante de equilíbrio $K(T)$ para a reação é dada por (FROMM, 1980):

$$K(T) = \frac{a_{A(Me)}}{\sqrt{p_{A_2}}} = \exp\left[-\frac{\Delta G^o}{RT}\right] \qquad (70)$$

onde ΔG^0 é a variação da energia livre padrão de Gibbs da reação.

A atividade dos átomos do gás A dissolvido no metal pode ser escrita como:

$$a_{A(Me)} = \gamma_{A(Me)} x_{A(Me)} \qquad (71)$$

onde $\gamma_{A(Me)}$ é o coeficiente de atividade, que fornece o desvio do comportamento ideal dos átomos de gás A no metal e $x_{A(Me)}$ é a concentração. Assim,

para $x_{A(Me)} \rightarrow 0$ e $\gamma_{A(Me)}\ (p_{A2}, T) = constante$, segue-se a lei de Henry;

para $x_{A(Me)} \rightarrow 1$ e $\gamma_{A(Me)} = 1$, segue-se a lei de Raoult (HAASEN, 1996).

Se a solução diluída e ideal de átomos na matriz do metal for usada como estado de referência e a lei de Henry for obedecida dentro de uma grande faixa de concentrações. (como normalmente ocorre), a equação será idêntica à lei de Sieverts (NOWICK, 1972), ou seja:

$$a_{A(Me)} = K(T)\sqrt{p_{A_2}} = a_{A(Me)} = \sqrt{p_{A_2}} \exp\left[-\frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT}\right] \qquad (72)$$

onde $K(T)$ representa a constante de Sieverts, dependente da temperatura, $a_{A(Me)}$ é a concentração de equilíbrio do componente A , ΔS^0 é a entropia da solução e ΔH^0 é a entalpia (calor) da solução.

Se $\Delta H^0 > 0$, a solubilidade para uma pressão constante aumenta com o aumento da temperatura e o processo é endotérmico. Se $\Delta H^0 < 0$, a solubilidade para uma pressão constante diminui com o aumento da temperatura e o processo é exotérmico.

Desvios da Lei de Sieverts são observados sob algumas circunstâncias, por exemplo, para altas concentrações, quando uma grande fração dos vazios intersticiais disponíveis é ocupada pelos átomos do gás, ocorrendo interações entre eles.

2.4.2. CINÉTICA DE REAÇÃO

2.4.2.1. REAÇÕES REVERSÍVEIS ENTRE GASES E METAIS

O mecanismo de reação é um conjunto de etapas, que podem ocorrer paralelamente ou em série, dependendo da complexidade específica da reação, de forma que a soma delas resultará na reação global observada. As etapas da reação no caso de absorção a partir de um gás A_2 são (CRANK, 1967):

I. Transporte das moléculas do gás na fase gasosa, para a superfície do metal, seguido por uma adsorção molecular (adsorção física) a baixas temperaturas:

$$A_2(g) \leftrightarrow A_2(\text{adsorção física}) \quad (73)$$

II. Dissolução das moléculas gasosas e adsorção dos átomos de gás (adsorção química):

$$A_2(\text{adsorção física}) \leftrightarrow 2A(\text{adsorção química}) \quad (74)$$

III. Transferência de átomos na rede do metal:

$$A(\text{adsorção química}) \leftrightarrow A(\text{Me}) \quad (75)$$

IV. Difusão dos átomos na rede do metal.

Na reação de desgaseificação, as mesmas etapas ocorrem na seqüência inversa, conforme apresentaram as equações anteriores. As condições energéticas da reação metal-gás estão esquematizadas na Figura 11, onde a energia de 1 mol de A_2 ou 2 átomos-grama de A é representada graficamente em função da distância das moléculas ou átomos da superfície do metal, num sistema cujo calor de solução é negativo $(\Delta H^0 < 0)$, como no caso do sistema Nb-Ti com nitrogênio. Na Figura 11, ΔH_D é a entalpia de dissociação; ΔH_s é o calor (ou entalpia) de solução; Q_{ab} é a energia de ativação para a absorção; Q_{dif} é a energia de ativação de difusão (FROMM, 1980) e Q_{desg} é a energia de ativação para a desgaseificação.

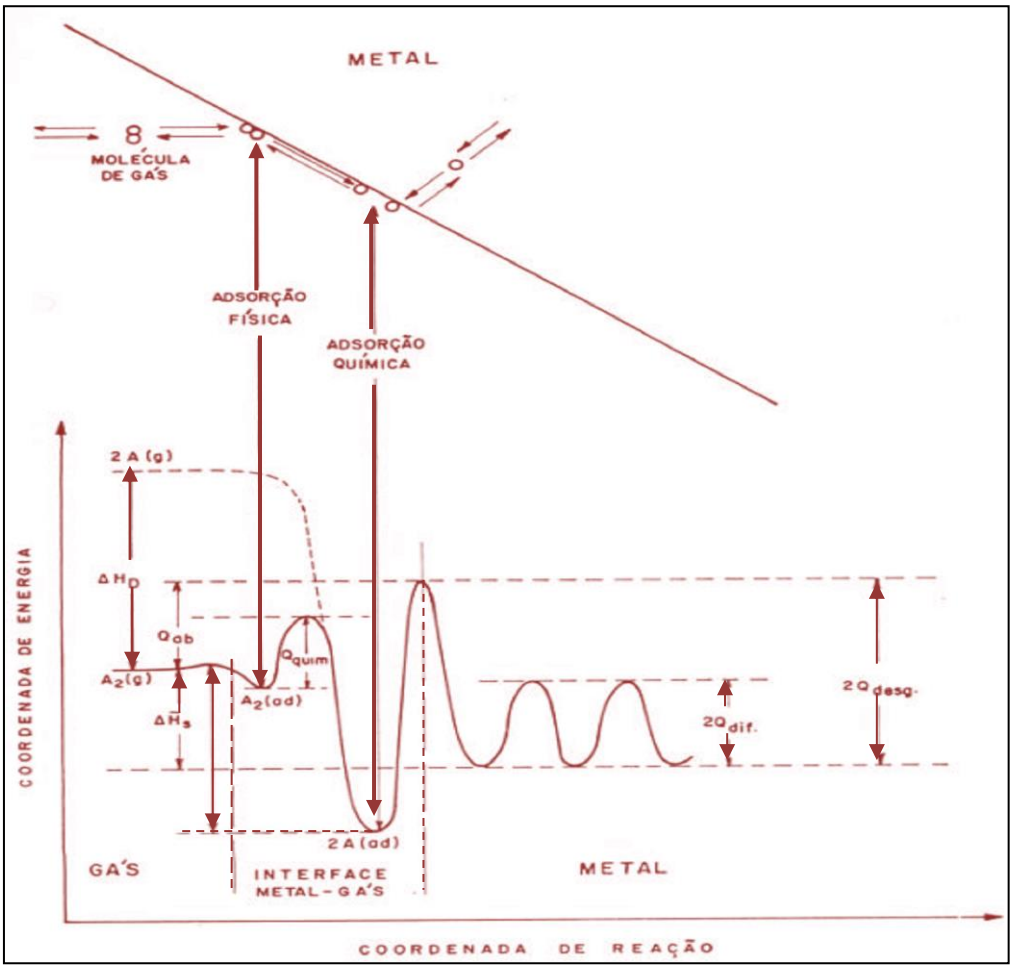
As reações reversíveis de gases em metais ocorrem nas condições de equilíbrio termodinâmico, ou seja, quando a taxa de absorção é igual à taxa de desgaseificação. Isto acontece principalmente com os gases: hidrogênio, nitrogênio e monóxido de carbono.

2.4.2.2. REAÇÕES IRREVERSÍVEIS ENTRE GASES E METAIS

Para muitos metais de transição, as reações de absorção e desgaseificação com o oxigênio são irreversíveis, sendo que a absorção segue a seqüência descrita anteriormente, ou seja, as etapas (I), (II), (III) e (IV), mas a desgaseificação não, pois é acompanhada pela formação e evaporação de moléculas de óxidos voláteis para a fase gasosa. Geralmente, vários tipos de óxidos são formados e evaporados simultaneamente. A Figura 12 apresenta, esquematicamente, a absorção de oxigênio a partir de oxigênio molecular e de vapor de água e a desgaseificação através da formação de óxidos voláteis (FROMM, 1980).

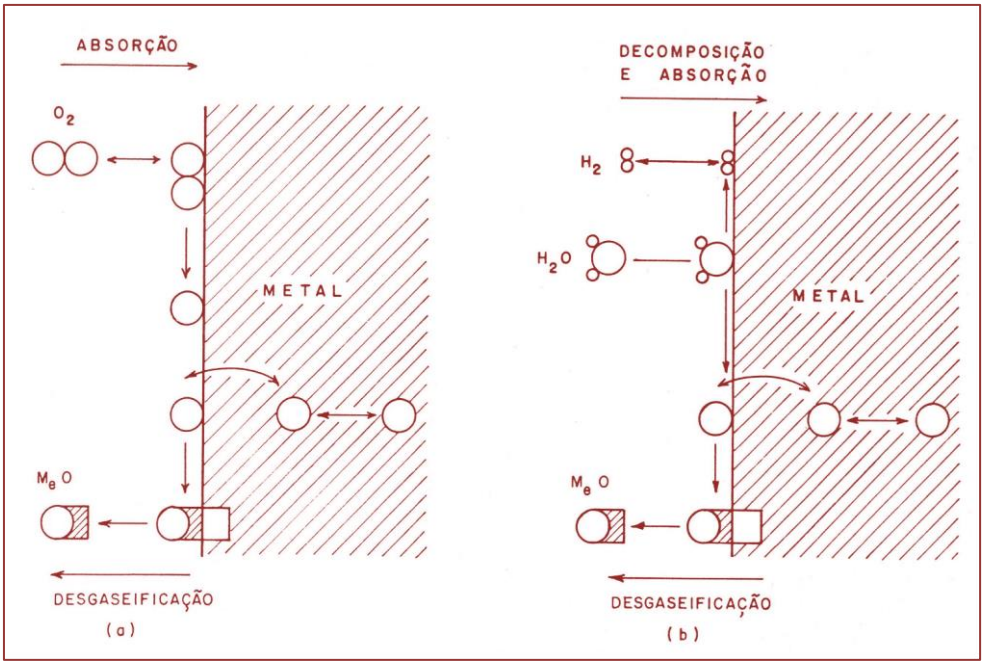
Para o oxigênio e o vapor d 'água prevalece o estado estacionário, decorrente de etapas não reversíveis, e que provoca uma taxa de absorção de oxigênio quantitativamente igual à taxa de volatilização (FROMM, 1980).

Figura 11 - Representação do nível de potencial na reação metal-gás para um sistema exotérmico $(\Delta H^o < 0)$



(Adaptado de FROMM, 1980).

Figura 12 - Representa a absorção de oxigênio a partir de: a) oxigênio e b) vapor de água; e desgaseificação de óxidos voláteis



(Adaptado do FROMM, 1980).

CAPÍTULO

03 Parte Experimental

3.1. ORIGEM DAS AMOSTRAS

As amostras policristalinas de Nb e da liga Nb-1Zr foram obtidas por fusão através de feixe eletrônico e fornecidas no formato de barras cilíndricas de 0,3 cm de diâmetro, pela Escola de Engenharia de Lorena, da USP. A Tabela 2 apresenta a análise química nominal do material recebido, em termos de elementos intersticiais, efetuada na Escola de Engenharia de Lorena, da USP.

As amostras foram preparadas com 6,0 cm de comprimento aproximadamente e atacadas quimicamente numa mistura de ácidos nítrico e fluorídrico, numa razão de 2:1, até atingir um diâmetro em torno de 0,1cm, dimensões adequadas para serem utilizadas no pêndulo de torção.

Para garantir a realização das medidas de atrito interno dentro do regime elástico, após prender a amostra no pêndulo, anota-se o comprimento útil da amostra, seu diâmetro e a amplitude de oscilação para que se possa determinar a deformação na amostra e garantir a realização das medidas dentro do regime elástico (LIMA, 1994). Todas as medidas foram efetuadas com deformação menor que 10^{-4}.

Tabela 2 - Análise química nominal de oxigênio e nitrogênio para as amostras de Nb e Nb1Zr

Amostra	Oxigênio (%p)	Nitrogênio (%p)
Nb	0,0050	0,0028
Nb1Zr	0,0060	0,0028

Foram realizadas as análises de gases, para determinar os teores totais de oxigênio e nitrogênio nas amostras após cada condição em que as amostras foram submetidas.

Foram realizadas análises de difratometria de raios X, para determinar os parâmetros de rede e identificar eventuais alterações estruturais e possíveis precipitados nas amostras.

Foram realizadas análises metalográficas para observar os contornos e tamanho de grãos e possíveis formações de precipitados. A partir desses resultados foi possível determinar as condições de nitrogenação em termos das variáveis termodinâmicas intensivas objetivando a introdução de átomos de nitrogênio em solução sólida em baixa temperatura em nióbio e na liga Nb1Zr.

Após cada processo de nitrogenação as amostras foram submetidas a análises de espectroscopia mecânica. Pelos espectros de atrito interno como função da temperatura foram determinados os parâmetros de relaxação mecânica para diferentes teores de nitrogênio em solução sólida no metal. A caracterização anelástica da liga Nb1Zr foi efetuada com base nos processos de relaxação mecânica, devido às variações de suas propriedades mecânicas (WILLIAM, 1979) quando submetidas a diferentes concentrações de defeitos.

3.2. SISTEMA DE TRATAMENTO TÉRMICO E NITROGENAÇÕES

Para realizar os tratamentos térmicos e as nitrogenações nas amostras foi utilizado um sistema de ultra-alto-vácuo pertencente ao Laboratório de Relaxações Anelásticas do Departamento de Física da UNESP/Bauru.

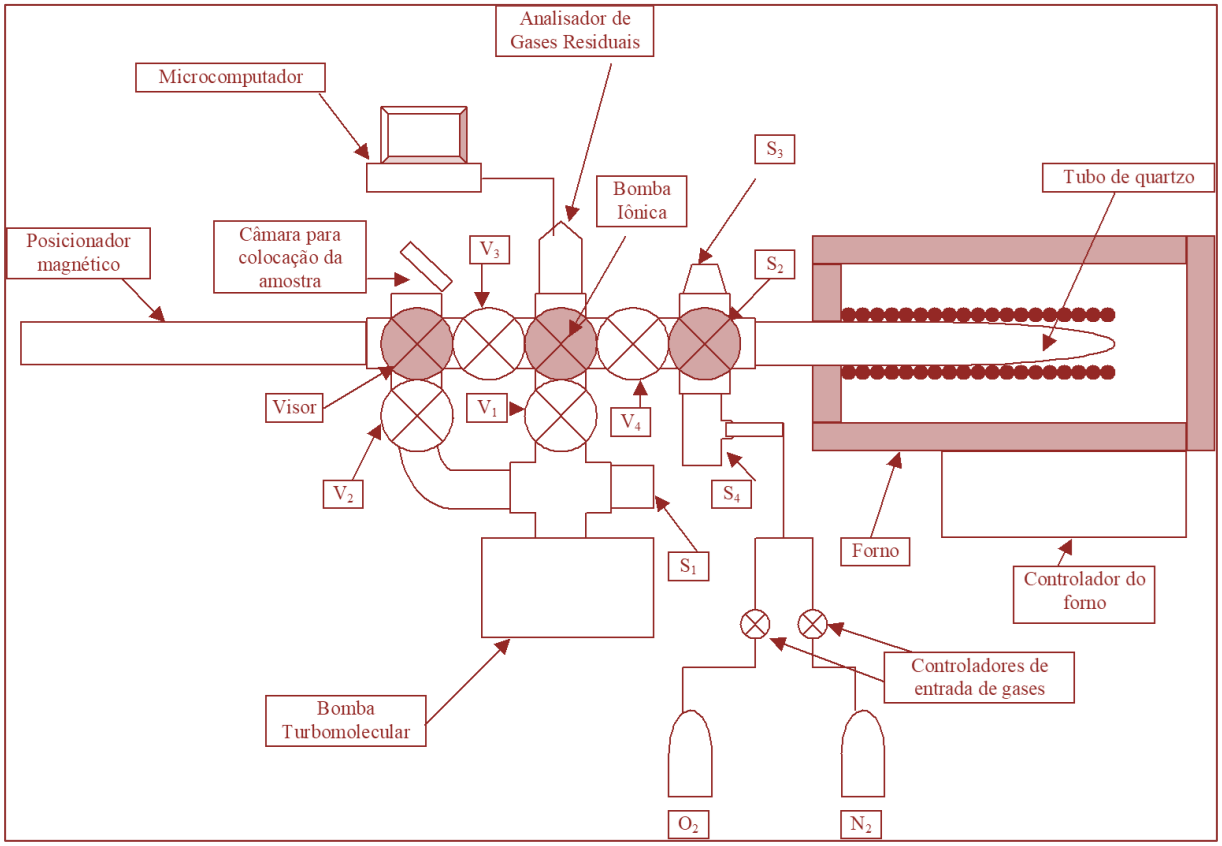
A Figura 13 apresenta um diagrama esquemático do sistema de tratamentos térmicos e nitrogenações das amostras. Para a realização dos tratamentos térmicos e nitrogenações, as amostras são colocadas num aparador que está localizado na extremidade do posicionador magnético através da câmara. O sistema é fechado e bombeado com um sistema de bombas mecânicas e turbomolecular, até que o sensor S_1 atinja uma pressão da ordem de 10^{-5} Torr, mantendo as válvulas V_1 e V_3 fechadas. Após o alcance da pressão desejada, fecha-se a válvula V_2 e abrem-se as válvulas V_3 e V_4 para que seja efetuada a passagem da amostra até o centro do tubo de quartzo com auxílio do posicionador magnético. Com a amostra na posição para a realização do tratamento desejado fecha-se a válvula V_3 e abre-se V_1 para que o interior do tubo de quartzo seja evacuado (GRANDINI, 2003).

A partir do momento em que os sensores S_1 e S_2 acusem uma pressão da ordem de 10^{-7} Torr, a bomba iônica é ligada para que seja feito ultra-alto-vácuo no sistema, de modo que S acuse uma pressão da ordem de 10^{-9} Torr. Neste ponto é acionado o analisador de gases residuais (RGA), para a realização de uma análise da atmosfera do interior do tubo de quartzo. Em seguida, o forno é acionado para iniciar o aquecimento, que permite que seja estabelecida a taxa de aquecimento, a temperatura máxima e o tempo de permanência nessa temperatura.

Durante o processo de tratamento térmico é feita a análise de gases com o RGA, para que se possam determinar qualitativamente quais elementos poderiam ter saído da amostra.

Para a realização da dopagem da amostra, o procedimento é quase semelhante. Uma vez obtida a temperatura máxima a válvula V_4 é fechada e a bomba iônica e o RGA são desligados, e então é introduzido o gás (nesse trabalho foi introduzido o nitrogênio) com uma pressão parcial controlada pelo sensor S_4 previamente calibrado. Decorrido o tempo de permanência na temperatura desejada, o sistema é imediatamente resfriado.

Figura 13 - Diagrama esquemático do sistema de tratamentos térmicos e nitrogenações de amostras



(GRANDINI, 2003).

Os tratamentos térmicos nas amostras policristalinas de Nb e Nb1Zr foram realizados em vácuo com uma pressão da ordem de 10^{-7} Torr, seguindo uma rampa de aquecimento de 10 K/min, até atingirem o patamar de 1173 K, no qual permaneceram por um período de tempo de 2 horas. A partir desse período de tempo, o sistema foi resfriado com uma taxa de 10 K/min.

O processo de nitrogenação foi semelhante ao processo de tratamento térmico. Para cada nitrogenação variou-se a pressão parcial do gás nitrogênio a ser adicionado. Após atingir uma temperatura igual a 1373 K, o bombeamento da parte do sistema que contém as amostras é fechado e o analisador de gases residuais é desligado. Segue então a introdução controlada do gás nitrogênio.

Para cada nitrogenação, a pressão e a temperatura foram mantidas constantes, variando o tempo de dopagem, a primeira, segunda e terceira nitrogenação com tempos de 1, 8 e 10 horas, respectivamente. O objetivo fundamental era obter diferentes concentrações e distribuições do nitrogênio em solução sólida nas amostras. Após o tempo de dopagem, o sistema foi submetido externamente a um rápido resfriamento com água.

O gás nitrogênio utilizado para a realização das nitrogenações deste trabalho foi o nitrogênio 6.0, fornecido pela White Martins, com pureza mínima de 99,9999%.

3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um equipamento composto basicamente de uma câmara circular onde é inserida uma radiação monocromática. Os raios X incidem na amostra que é colocada no centro da câmara que possui um movimento giratório, onde a radiação difratada é coletada por um detector que está localizado na borda da câmara e que se movimenta ao seu redor.

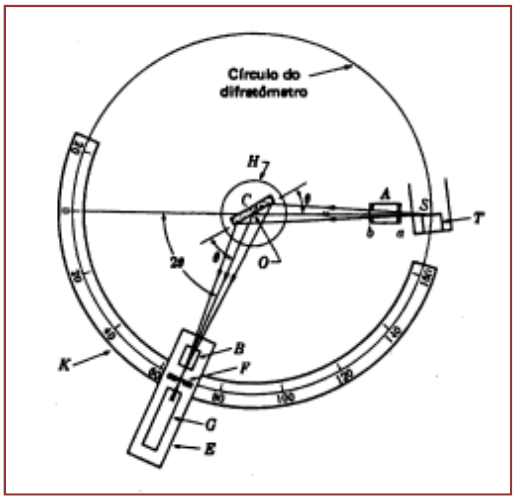
O movimento da amostra e do detector são acoplados. Assim, enquanto o detector rotaciona de 2θ, a amostra sofre uma rotação de um ângulo θ, sendo os movimentos obtidos com velocidade angular constante. A Figura 14 apresenta a representação de um difratômetro universal, onde os espectros de difração de raios X podem ser obtidos de forma contínua ou passo-a-passo. Seus resultados são representados pela intensidade da radiação difratada em função do ângulo de rotação de rotação do detector 2θ.

O método utilizado nesse trabalho foi o do pó (CULLITY, 1978), que consiste na consideração que cada partícula deste pó se comporta como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios X incidente. Para o caso de amostras policristalinas metálicas nem sempre é feita a polverização da amostra para a obtenção dos difratogramas. Considera-se que os materiais policristalinos são formados por um conjunto de monocristais de orientações aleatórias e obtém-se comportamento próximo de amostras polverizadas. Assim, convencionou-se chamar o método de obtenção de difratogramas de raios X destes metais policristalinos também de método do pó.

As medidas foram realizadas num difratômetro da marca Rigaku, Modelo D/MAX 2100-PC, com aceleração de tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, pertencente ao Departamento de Física da UNESP/Bauru.

Nas amostras policristalinas de Nb e Nb1Zr, a aplicação do método do pó permitiu a identificação das estruturas cristalinas através da comparação dos difratogramas com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (International Center for Diffraction Data - 2007). A partir desses dados foram calculadas as distâncias interplanares e os parâmetros de rede dessas amostras (TAYLOR, 1973).

Figura 14 - Modelo esquemático do goniômetro do equipamento de raios X da UNESP/Bauru



(CULLITY, 1978).

3.4. ANÁLISE DE GASES

Considerando que os dados de atrito interno obtidos pela espectroscopia mecânica são comparativos, é de fundamental importância efetuar uma análise de gases e determinar o teor de oxigênio e nitrogênio das amostras policristalinas de Nb e Nb1Zr, utilizadas em cada condição experimental.

O analisador de gases efetua a determinação do teor total dos gases e se baseia na técnica de extração a quente dos gases presentes na amostra, pelo aquecimento até a fusão da amostra seguido pela aplicação de um gás de arraste inerte (hélio).

Os detectores utilizam-se das técnicas de absorção de radiação infravermelho, para análise de oxigênio e da diferença de condutividade térmica para o nitrogênio.

O equipamento utilizado para esta finalidade foi TC-436 DR da LECO pertencente ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), da UFSCar/UNESP.

3.5. ANÁLISES METALOGRÁFICAS

As amostras foram preparadas e embutidas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), da UFSCar/UNESP. Após o embutimento, as amostras foram polidas e atacadas quimicamente por uma solução preparada na proporção de 3 HF : 1,5 HNO : 3 HCl e levadas ao equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV- JEOL 5800 LV), pertencente ao Departamento de Física da UFSCar, para obter as fotomicrografias e analisar as possíveis mudanças microestruturais nas amostras de nióbio e Nb1Zr (TAYLOR, 1973).

3.6. ESPECTROSCOPIA MECÂNICA

A espectroscopia mecânica (SCHALLER, 2001) é um método baseado na técnica do atrito interno (WULFF, 1964), e têm sido bastante utilizadas para se obter informações sobre o comportamento de gases dissolvidos em solução sólida nos metais (HIVERT, 1970), (PERKINS, 1977). Ela pode ser definida como uma espectroscopia de absorção, onde ondas de tensão mecânica interagem com um sólido, resultando num espectro de absorção. Experimentalmente, o procedimento de medida de atrito interno é o seguinte: a amostra é colocada para oscilar e a dissipação de energia (transformação da energia de oscilação em calor) ocorre como resultado de causas internas e pode ser medida direta ou indiretamente.

Do ponto de vista microscópico (KUSTOV, 1997), qualquer atrito interno está relacionado com movimento relativo das imperfeições da rede provocada pela oscilação (NOWICK, 1952).

O atrito interno do tipo relaxação mecânica é produzido por imperfeições na rede cristalina causadas por átomos intersticiais (MIURA, 2003), elétrons de condução (READ, 1978), vacâncias, átomos substitucionais, contornos de grãos e discordâncias (GANGULY, 1970). Como a relaxação mecânica está relacionada com o tempo necessário para que o equilíbrio das variáveis internas seja ajustado, o atrito interno (ou amortecimento das vibrações do sistema) devido a átomos intersticiais é dependente da relação de duas freqüências, a freqüência de salto dos átomos intersticiais e a freqüência de oscilação da amostra contendo os intersticiais. Não existe praticamente nenhum atrito interno quando a freqüência de salto é menor ou muito maior que a freqüência de oscilação. Quando as duas freqüências são da mesma ordem de grandeza, o amortecimento é grande e pode ser

estudado experimentalmente: pela variação da freqüência de oscilação a temperatura constante ou pela variação da temperatura, para uma freqüência constante de oscilação.

Geralmente, o amortecimento de Snoek é medido como uma função da temperatura (INO, 1967), pois torna-se mais simples experimentalmente variar a temperatura do que variar a freqüência de oscilação sobre um intervalo grande (FAST, 1976).

O atrito interno (Q^{-1}) é dado por (NOWICK, 1972):

$$Q^{-1} = \frac{\varepsilon(\infty) - \varepsilon(o)}{\varepsilon(o)} \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (76)$$

onde ω é a freqüência angular da medida; $\varepsilon(0)$, $\varepsilon(\infty)$ e τ estão relacionados com $\varepsilon(t)$, que é a deformação dependente do tempo, dada na forma:

$$\varepsilon(t) = |\varepsilon(o) - \varepsilon(\infty)| \exp(\frac{-t}{\tau}) + \varepsilon(\infty) \qquad (77)$$

onde $\varepsilon(0)$ é a deformação instantânea, $\varepsilon(\infty)$, é a deformação relaxada e τ é o tempo de relaxação, para uma resposta de Debye puramente anelástica.

Considerando que o processo de relaxação envolvido é termicamente ativado, o um comportamento pode ser descrito pela equação de Arrhenius e, assim, calcular-se o tempo (ou a freqüência) de relaxação (NOWICK, 1972):

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E}{kT_p}\right) \qquad (78)$$

onde T_p é a temperatura absoluta no ponto máximo do pico de Debye, E é a energia de ativação, $\tau^1 = f_o$ é a freqüência de pico característico da interação e τ_o é o tempo de relaxação fundamental.

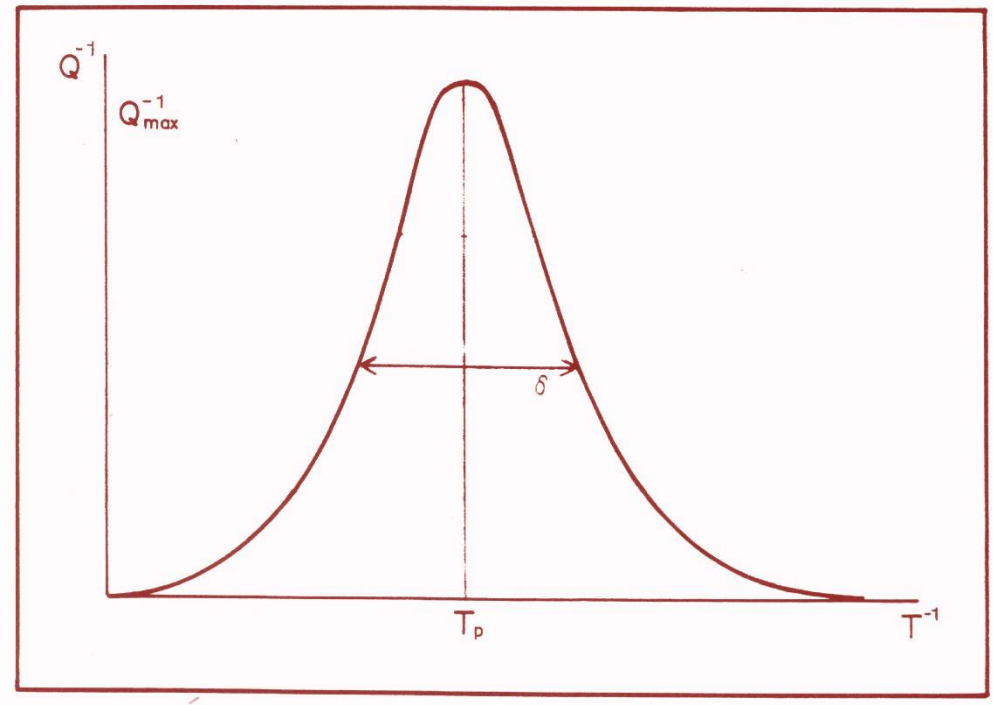
A energia de ativação do processo pode ser calculada a partir da largura do pico de Debye, representado na Figura 15, para um único processo de relaxação mecânica, pela seguinte relação (NOWICK, 1972).

$$\delta(T^{-1}) = (1{,}144)(2{,}303)\frac{k}{E} = (2{,}635)\frac{k}{E} \qquad (79)$$

Assim, a largura do pico é inversamente proporcional à energia de ativação.

Considerando que a Figura 15, apresenta todas as variáveis características de um pico de atrito interno, pode-se determinar experimentalmente o atrito interno pela equação (21).

Figura 15 - Pico de Debye para um único processo de relaxação mecânica



(NOWICK, 1972).

3.6.1. DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM

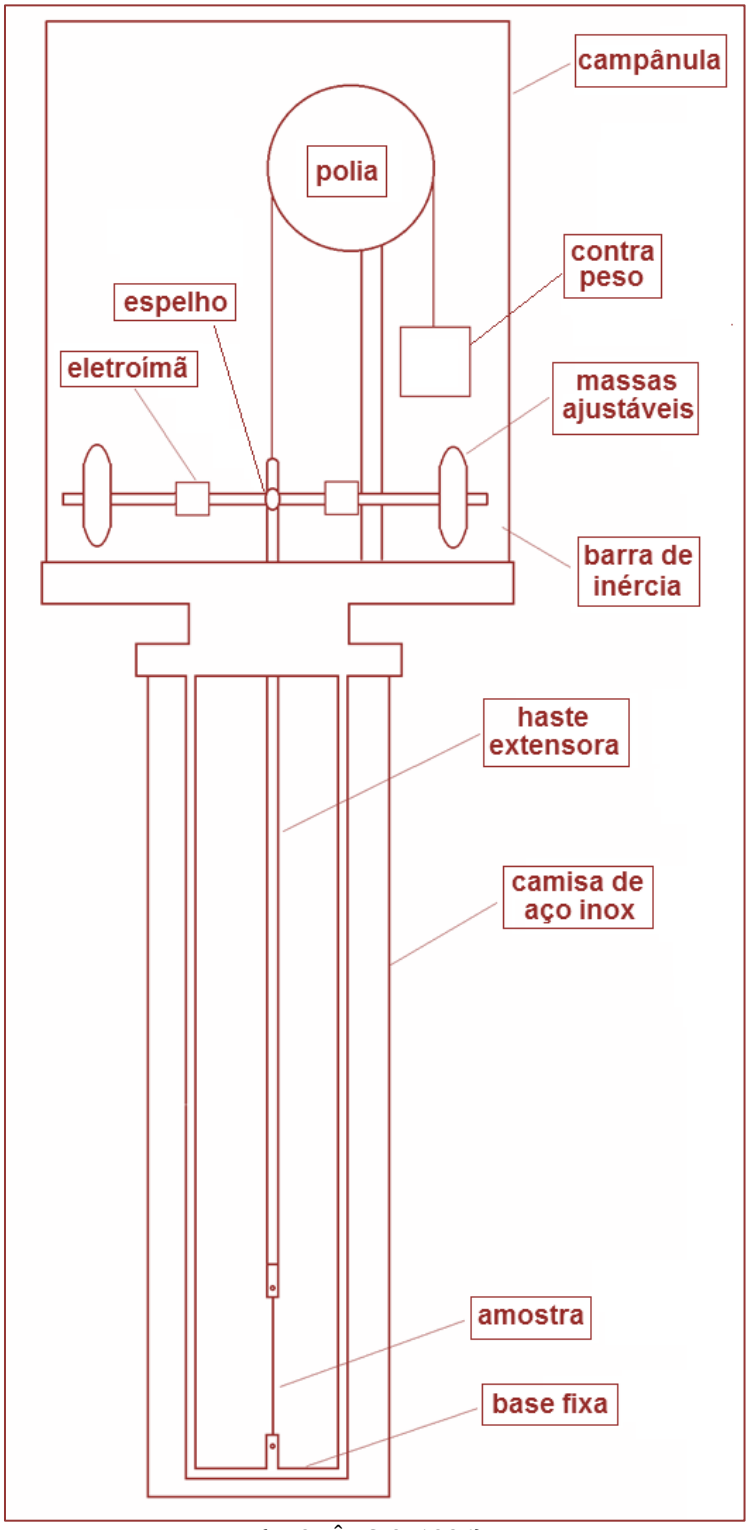
O equipamento geralmente utilizado para experimentos de espectroscopia mecânica no estudo da interação Gás-Metal consiste em um aparelho conhecido como pêndulo de torção (KÊ, 1948), esquematizado na Figura 16 (FLORÊNCIO, 1986). Este equipamento pode operar em freqüências de oscilação entre e 10 Hz, no intervalo de temperatura entre 300K e 700K, a uma taxa de aquecimento de 1K/min e pressão melhor que $6x10^{-7}$ Torr.

Pode-se dividi-lo em duas partes principais, a superior e a inferior: Na parte superior, como o pêndulo está invertido, seu peso é compensado por um contrapeso através de um fio de nylon passando por uma polia. O pêndulo foi confeccionado com um tubo de aço inox e seu braço de inércia possui pesos reguláveis, que permite diferentes freqüências de oscilações. No seu centro existe um espelho que reflete o feixe de um laser. De cada lado do braço de inércia, e em posições simétricas, situam-se dois eletroímãs que dão o movimento inicial no pêndulo e que são acionados por uma fonte de corrente externa. A parte superior é coberta por uma campânula de aço inox que possui uma janela de vidro para permitir a passagem do feixe de laser.

Na parte inferior, tem-se um porta-amostras colocado dentro de um criostato, preso à superfície inferior do prato onde a amostra é fixada em uma de suas extremidades e a outra é presa na haste do pêndulo através de mandris. A parte inferior é protegida por uma camisa, também de aço inox, que é envolvida em parte por uma serpentina refrigerada a água e por um forno de resistência.

Este conjunto, campânula e camisa, formam um sistema hermeticamente fechado e, no seu interior, é efetuado vácuo. A parte eletrônica consiste num microcomputador (tipo Pentium) ligado a uma interface microprocessada (GRANDINI, 2002).

Figura 16 - Esquema de um pêndulo de torção invertido



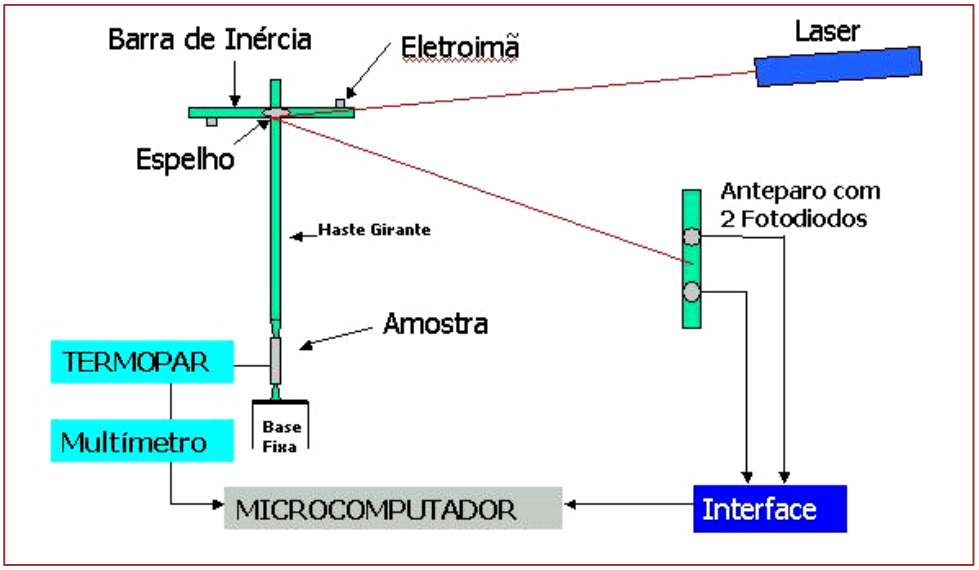
(FLORÊNCIO, 1986).

3.6.2. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O sistema de aquisição dos dados, representado pela Figura 17, funciona da seguinte maneira: um feixe de laser é refletido por um espelho situado na barra de inércia do pêndulo e os dados do decaimento das oscilações são coletados automaticamente por dois fotodiodos conectados a um microcomputador, ligado a uma interface microprocessada (GRANDINI, 2002). Os fotodiodos são colocados lado a lado num anteparo situado a aproximadamente 5,3 m e são interceptados pela trajetória do feixe refletido. Os fotodiodos situam-se bem próximos ao centro de oscilação, de maneira que o tempo de trânsito do feixe é inversamente proporcional à amplitude de oscilação. Um software calcula o atrito interno, a cada acréscimo de grau de temperatura, obtido pelo do decaimento da amplitude de oscilação determinado pela razão entre dois tempos de trânsito do feixe entre os fotodiodos.

Assim, o software calcula os dados de atrito interno pelo método das velocidades. Portanto, a razão entre as amplitudes está na mesma proporção que a razão entre as velocidades e podem ser determinados o decremento logarítmico, e a freqüência de oscilação da amostra. Os dados de atrito interno em função da temperatura são plotados numa curva, que posteriormente é decomposta em picos de Debye. Os seus parâmetros, tais como intensidade de relaxação, temperatura de pico e energia de ativação, são calculados para cada processo de interação.

Figura 17 - Sistema de Aquisição de Dados da Espectroscopia Mecânica



CAPÍTULO

04 Resultados e Discussões

4.1. ANÁLISE DE GASES

A solubilidade do nitrogênio no nióbio inicia-se acima de 1073K, para uma pressão na ordem de 10^{-10} Torr com valor menor que 0,001 % peso (FROMM,1975 ; 1976).

O equipamento utilizado neste trabalho possui uma limitação em temperatura, não ultrapassando 1373K. Foram realizadas, então, nitrogenações abaixo desta temperatura. Após cada nitrogenação a que as amostras de nióbio e Nb1Zr foram submetidas, foram retirados pequenos pedaços das amostras de sacrifício para a realização das análises. Os resultados obtidos para as concentrações totais de oxigênio e nitrogênio presentes nas amostras estão apresentados na Tabela 3.

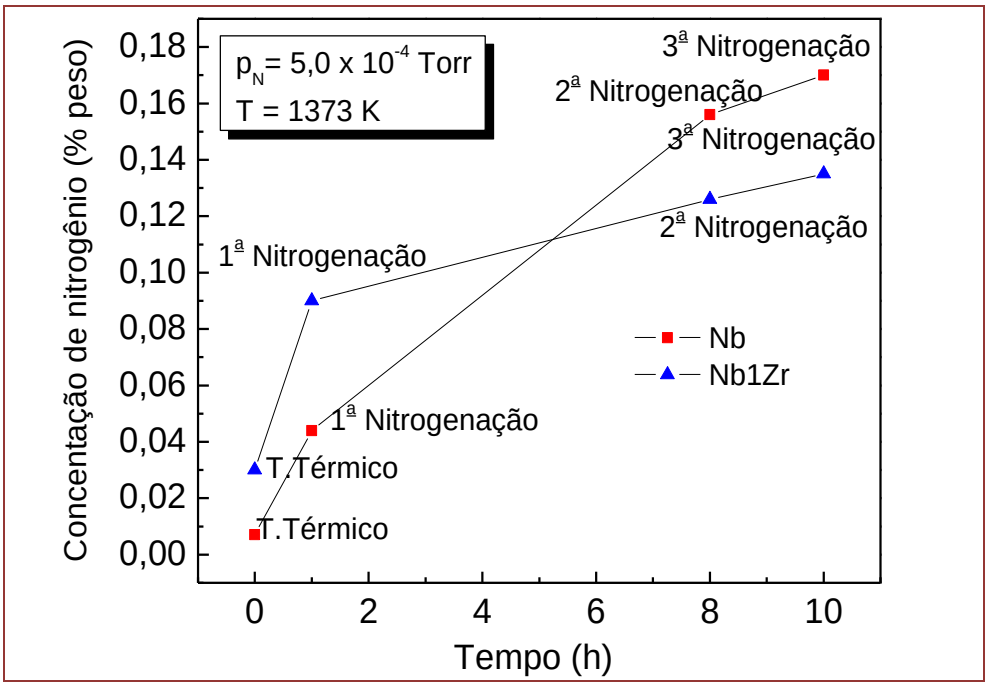
Observa-se uma diminuição no teor total de oxigênio e nitrogênio nas amostras, após o primeiro recozimento, que foi atribuído à saída de átomos de oxigênio e nitrogênio que estavam aprisionados nos contornos de grãos. Após as nitrogenações, observa-se que o gradiente da concentração de nitrogênio na liga Nb1Zr é maior quando comparado com o nióbio, isso explica a afinidade química entre zircônio e nitrogênio ser maior que nióbio e nitrogênio (BUNN, 1962). Já o aumento na concentração de oxigênio após as nitrogenações pode ser atribuído às dificuldades na obtenção de resultados confiáveis das análises de gases, pois o tamanho das amostras é de fundamental importância, uma vez que os detectores se utilizam das técnicas de absorção de radiação infravermelho e a quantidade de material pode influenciar nos resultados.

A Figura 18 representa os valores obtidos do teor total de nitrogênio introduzido nas amostras em cada nitrogenação. Pode-se observar um aumento mais acentuado na concentração de nitrogênio após a segunda nitrogenação nas amostras de nióbio e Nb1Zr, o que pode ser atribuído ao longo intervalo de tempo. Após a terceira nitrogenação, esse aumento não é tão expressivo, o que pode ser atribuído a uma aproximação do limite de solubilidade.

Tabela 3 - Teores totais de oxigênio e nitrogênio nas amostras de Nb e Nb1Zr

Amostras	Nb		Nb1Zr	
	O (%peso)	N (%peso)	O (%peso)	N (%peso)
Recebida	0,08 ± 0,03	0,033 ± 0,001	0,07 ± 0,02	0,03 ± 0,01
T.Térmico	0,05 ± 0,01	0,007 ± 0,001	0,07 ± 0,01	0,02 ± 0,01
1ª Nitrogenação	0,27 ± 0,02	0,044 ± 0,004	0,4 ± 0,2	0,09 ± 0,02
2ª Nitrogenação	0,49 ± 0,05	0,159 ± 0,003	0,42± 0,01	0,126 ± 0,002
3ª Nitrogenação	0,78 ± 0,06	0,16 ± 0,01	0,67 ± 0,01	0,135 ± 0,010

Figura 18 - Gráfico do aumento da concentração de nitrogênio (%p) em Nb e Nb1Zr em função do tempo (h)



Comparando as curvas da introdução de nitrogênio nas amostras em função do tempo, pode-se verificar que as curvas das amostras de nióbio e Nb1Zr apresentam um aumento na concentração de nitrogênio em cada processo realizado, mostrando a eficiência dos processos de nitrogenações e a possibilidade da introdução de nitrogênio sob baixas condições de pressão e temperatura na ordem de 1373K.

4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Após cada análise de difratometria de raios X, foram obtidos e identificados os índices de Miller dos respectivos planos referentes a uma dada reflexão, determinando a partir destes as distâncias interplanares.

A Figura 19 exibe os padrões de difração de raios X da amostra de nióbio em todas as condições a qual foi submetida, onde foi possível observar os picos característicos de uma estrutura cristalina CCC e identificar os índices de Miller dos respectivos planos referentes a uma dada reflexão. A partir destes, determinam-se as distâncias interplanares e, com base na lei de Bragg, os parâmetros de rede, que são apresentados na Tabela 4.

A Figura 20 exibe os padrões de difração de raios X para a amostra Nb1Zr em todas as condições a qual foi submetida, onde foi possível observar os picos característicos de uma estrutura cristalina CCC, e identificar os índices de Miller dos respectivos planos referentes a uma dada reflexão. A partir destes, determinam-se as distâncias interplanares e, com base na lei de Bragg, os parâmetros de rede, cujos valores são apresentados também na Tabela 4.

Tanto na Figura 19 como na Figura 20, pode-se observar uma variação nas intensidades dos picos. Como a variação das amplitudes do feixe difratado está diretamente relacionada com a área da amostra exposta à radiação, logo a variação das intensidades dos picos difratados é atribuída ao posicionamento das amostras no porta-amostras. Portanto, após todos os processos de nitrogenações, pode-se verificar que, mesmo com o aumento da concentração de oxigênio e nitrogênio, não foi identificada nenhuma fase espúria nas amostras de nióbio e Nb1Zr, resultado confirmado pelas análises metalográficas apresentadas no tópico 4.3.

De acordo com os valores dos parâmetros de rede determinados com base na lei de Bragg, apresentados na Tabela 4, foi possível verificar uma variação nos seus valores após cada nitrogenação. Estes resultados são mostrados na Figura 21. O aumento no parâmetro de rede no nióbio foi maior comparado com a liga Nb1Zr, mostrando que a presença do elemento substitucional zircônio minimiza a variação do parâmetro de rede, o que pode ser justificado pelo tamanho do raio atômico do zircônio ser maior que o raio atômico do nióbio, fazendo com que a introdução de defeitos intersticiais na liga Nb1Zr não produz uma distorção na rede do mesmo módulo como acontece no nióbio.

Estas variações são atribuídas às concentrações de intersticiais introduzidos nas amostras, pois de acordo com Bunn e colaboradores (BUNN, 1962), a introdução de defeitos é capaz de gerar distorções na rede cristalina.

Figura 19 - Padrão de difração de raios X para amostra de nióbio

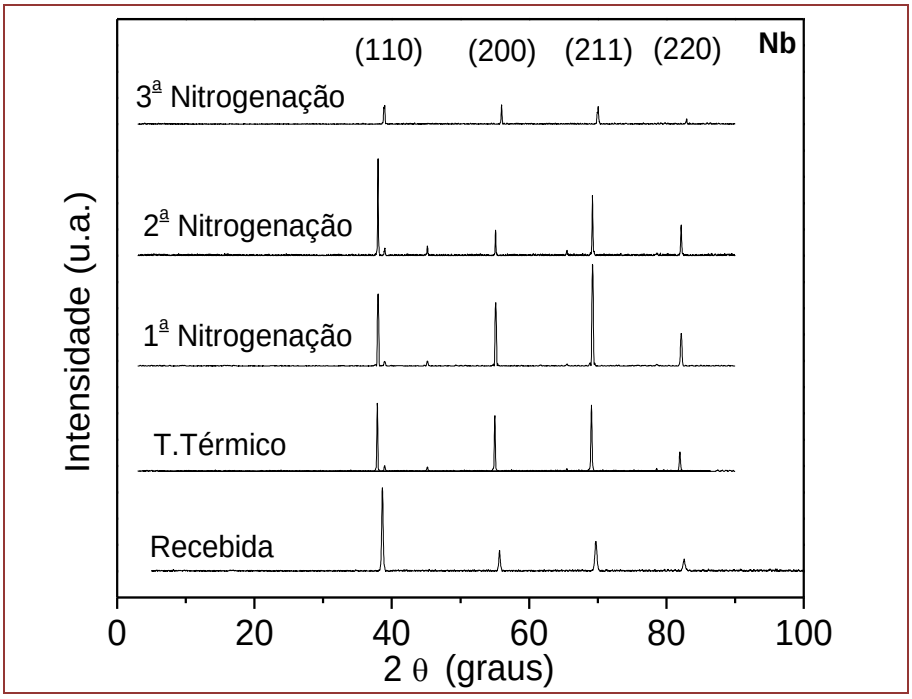


Figura 20 - Padrão de difração de raios X para a liga Nb1Zr

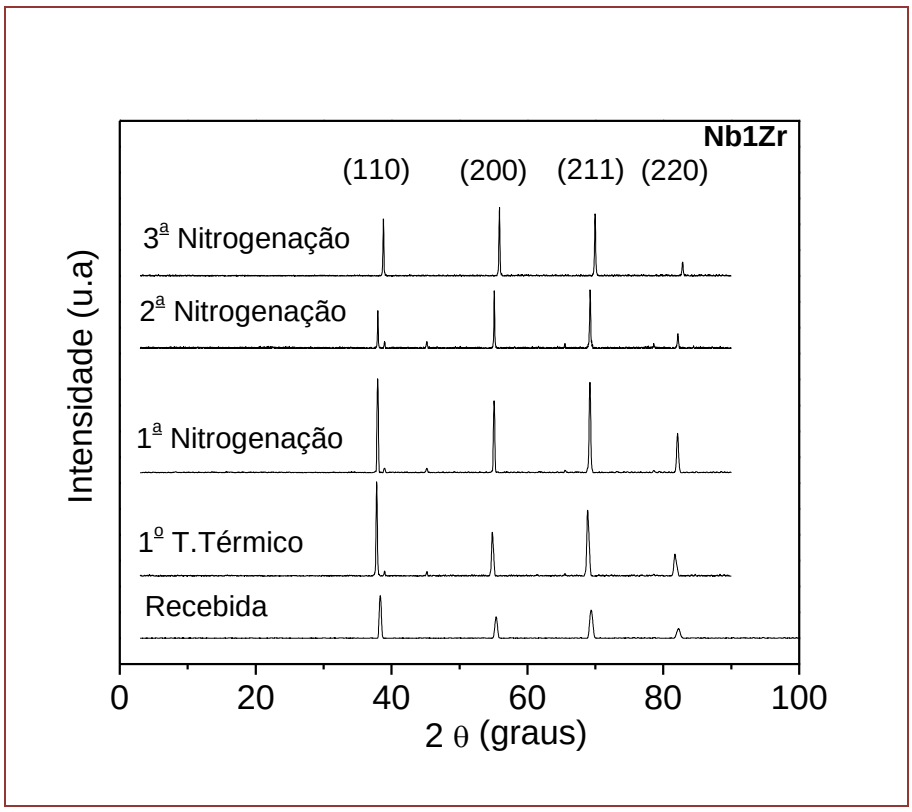
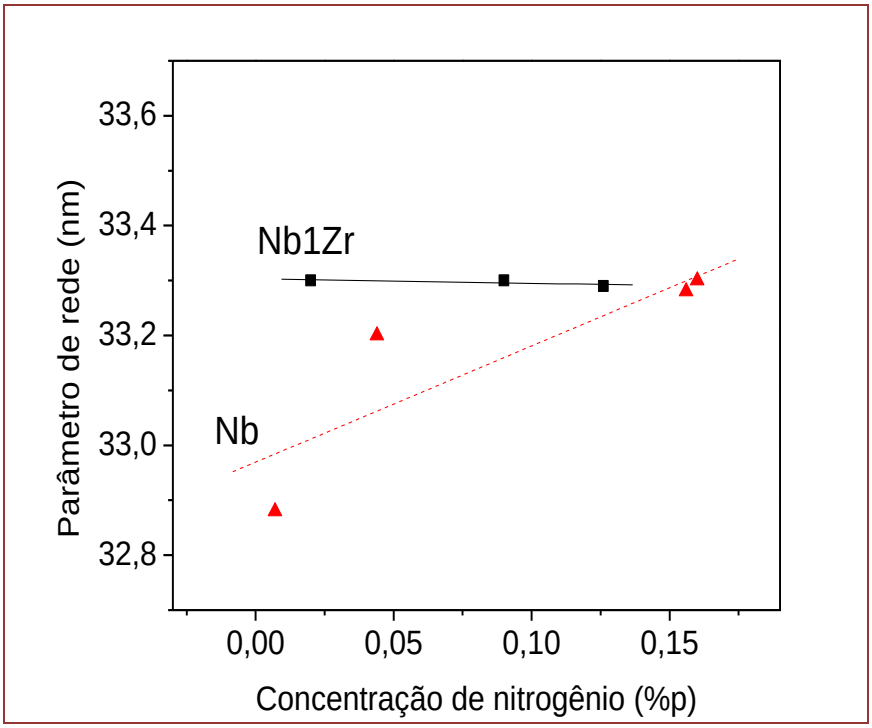


Tabela 4 - Parâmetros de Rede das amostras Nb e Nb1Zr

Amostra	Condição	Parâmetro de Rede (nm)
Nb	Como recebida	(32,980 ± 0,003)
	Recozimento	(32,900 ± 0,004)
	1ª Nitrogenação	(33,280 ± 0,009)
	2ª Nitrogenação	(33,290 ± 0,001)
	3ª Nitrogenação	(33,300 ± 0,001)
Nb1Zr	Como recebida	(33,150 ± 0,002)
	Recozimento	(33,300 ± 0,001)
	1ª Nitrogenação	(33,300 ± 0,001)
	2ª Nitrogenação	(33,290 ± 0,003)
	3ª Nitrogenação	(32,880 ± 0,004)

Figura 21 - Gráfico do parâmetro de rede em função da concentração de nitrogênio (%p), para amostra de Nb e Nb1Zr



4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

De forma comparativa, a Figura 22 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de nióbio na condição como recebida. A parte (a) da figura apresenta a seção longitudinal, e a parte (b) apresenta a seção transversal. Podem ser observadas irregularidades no relevo das superfícies, que são atribuídas a uma deformação plástica residual proveniente do processamento das amostras.

De forma comparativa a Figura 23 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura da apresenta Nb1Zr na condição como recebida. A parte (a) da figura apresenta a seção longitudinal, e a parte (b) apresenta a seção transversal. Podem ser observados aspectos similares aos da amostra de nióbio, ou seja, irregularidades no relevo das

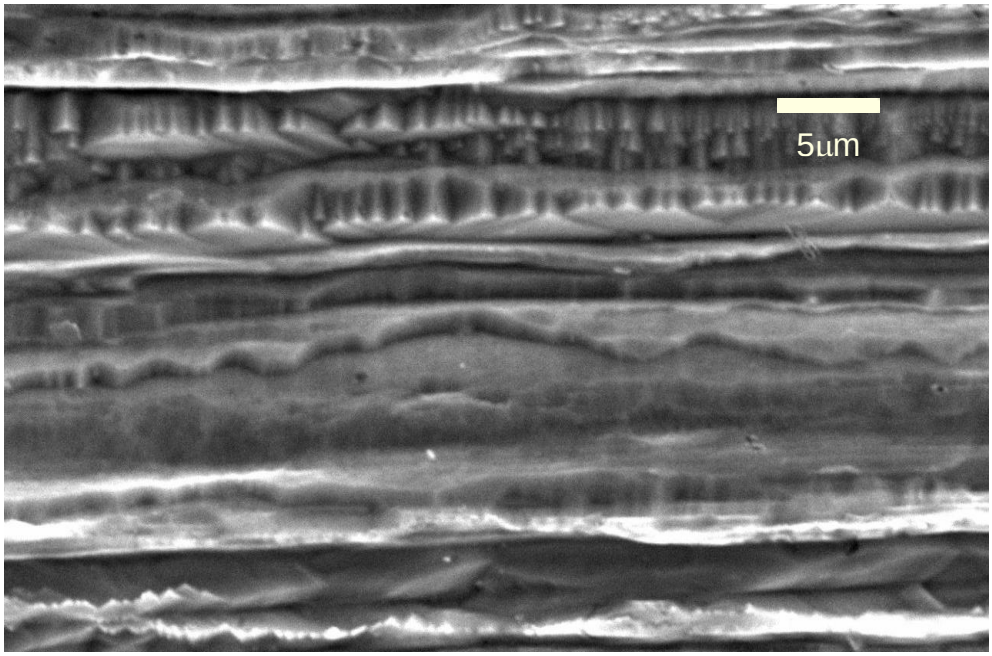
superfícies, que são atribuídas a uma deformação plástica residual presente nas amostras proveniente do seu processamento (FAST, 1976).

As Figuras 24 a 27, apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura numa secção transversal das amostras de nióbio e Nb1Zr, após a segunda e terceira nitrogenação, sendo que na parte (a) não se observa nenhum detalhe de relevo da superfície e na parte (b) nenhum contraste da composição. Isso confirma que não houve nenhuma formação de precipitados nas amostras, visíveis nestas condições de imageamento, pois de acordo com Musenich (MUSENICH, 1994), a formação de precipitados de subnitretos pode ocorrer a partir de 1373 K.

Pode ser verificado que em nenhuma micrografia foram revelados os contornos de grãos. Tal fato pode ser atribuído a duas condições, a primeira aos ajustes do equipamento (tensão de aceleração de 20 kV) e a segunda à grande facilidade de crescimento de grão que o nióbio possui, indicando que os processos de recozimento sob temperatura de 1173 K e nitrogenações sob temperatura de 1373 K provocaram um crescimento dos grãos nas amostras Nb e Nb1Zr, tornando-os da mesma magnitude do campo de visão do microscópio, impossibilitando a verificação dos contornos de grãos.

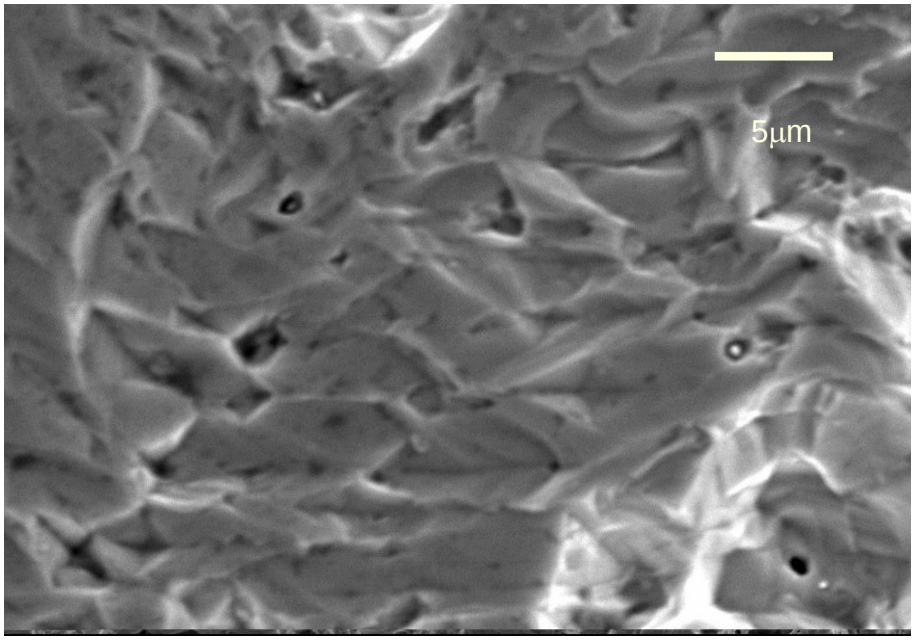
Os resultados obtidos com as fotomicrografias são de grande relevância, pois não se observa nenhuma formação de subnitretos durante os três processos de nitrogenação.

Figura 22 - Aspecto resultante da superfície da amostra nióbio: (a) corte longitudinal e (b) corte transversal, na condição como recebida



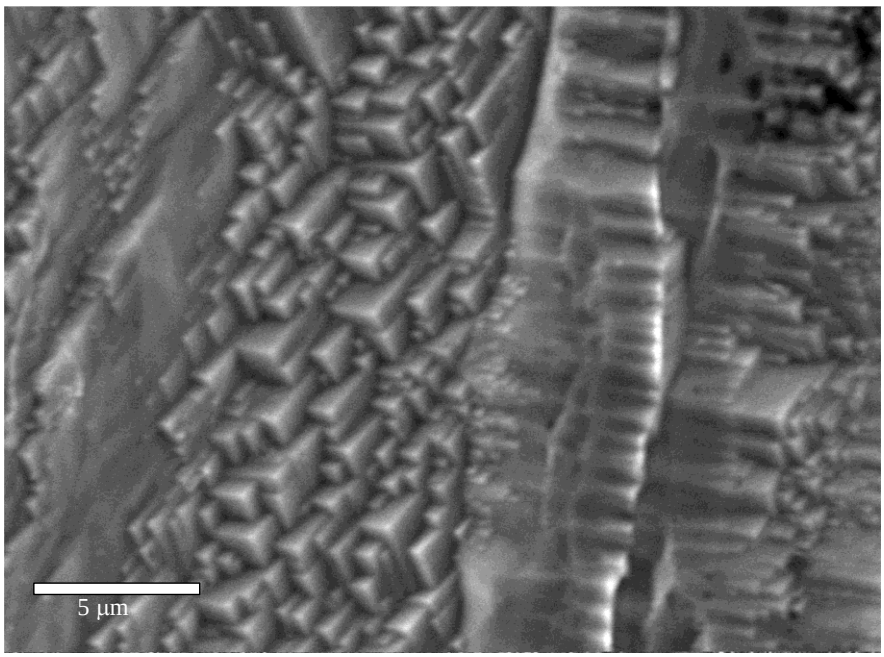
(a)

Figura 22 - Aspecto resultante da superfície da amostra nióbio: (a) corte longitudinal e (b) corte transversal, na condição como recebida. (continuação)



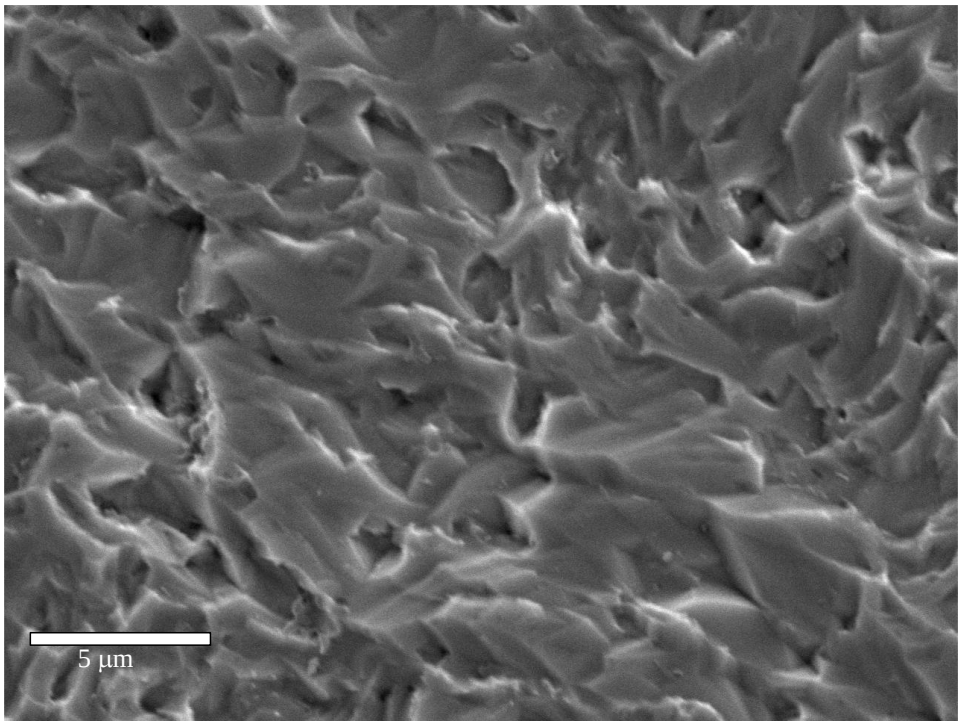
(b)

Figura 23 - Aspecto resultante da superfície da amostra Nb1Zr: (a) corte longitudinal e (b) corte transversal, na condição como recebida



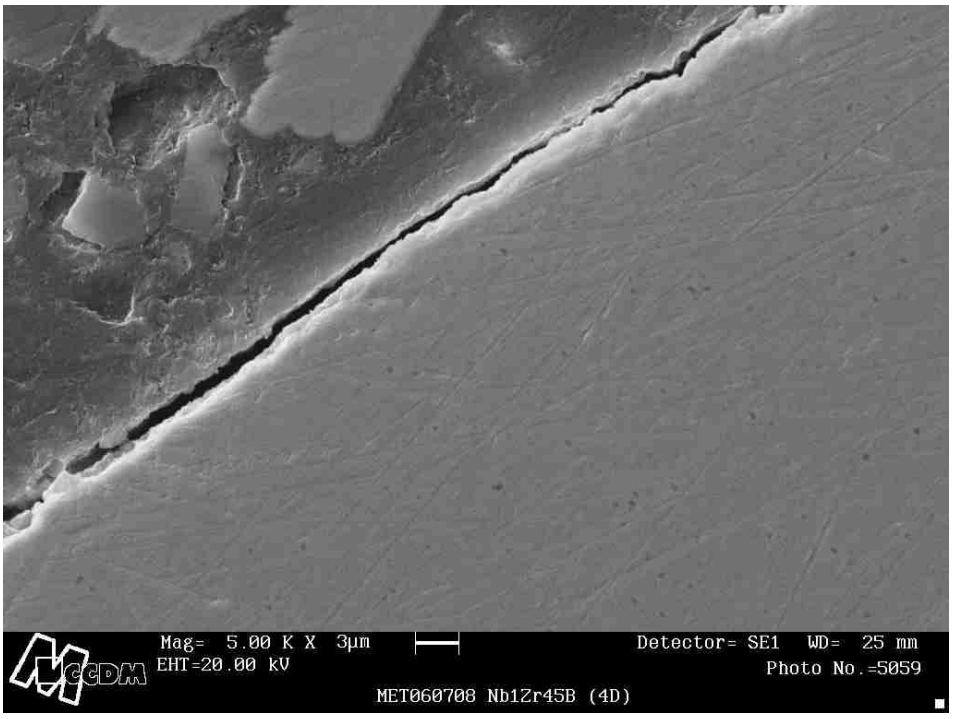
(a)

Figura 23 - Aspecto resultante da superfície da amostra Nb1Zr: (a) corte longitudinal e (b) corte transversal, na condição como recebida. (continuação)



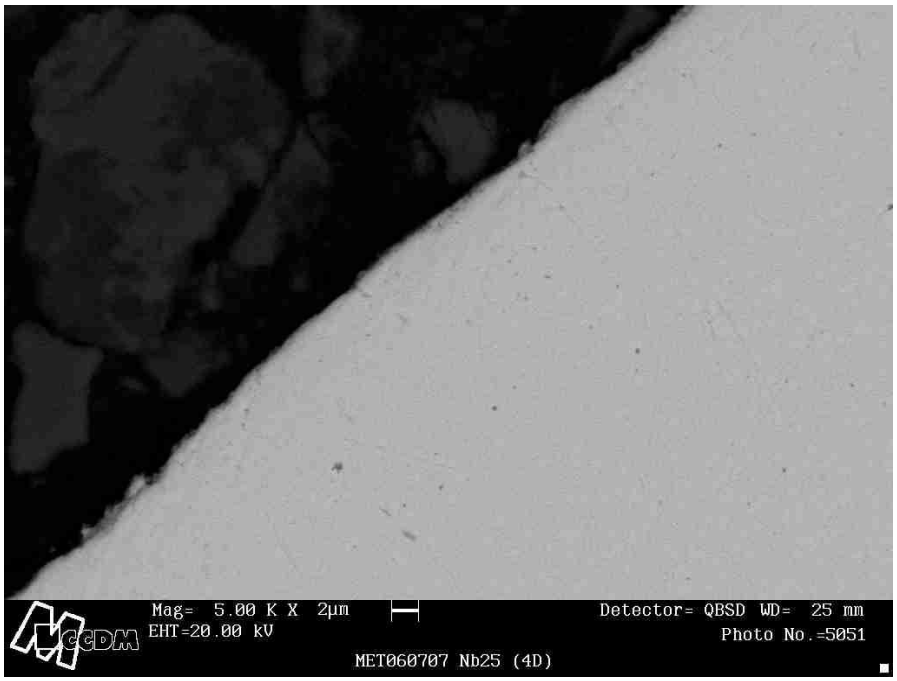
(b)

Figura 24 - Aspecto resultante da superfície da amostra de nióbio: (a) detalhes de relevo na superfície e (b) contraste da composição, na condição segunda nitrogenação



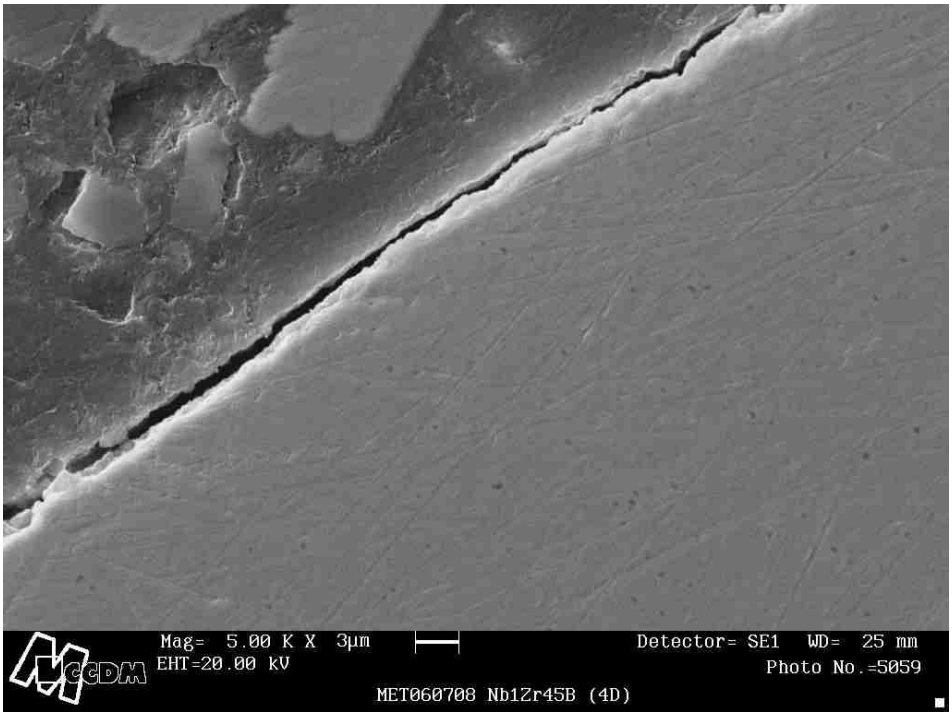
(a)

Figura 24 - Aspecto resultante da superfície da amostra de nióbio: (a) detalhes de relevo na superfície e (b) contraste da composição, na condição segunda nitrogenação (continuação)



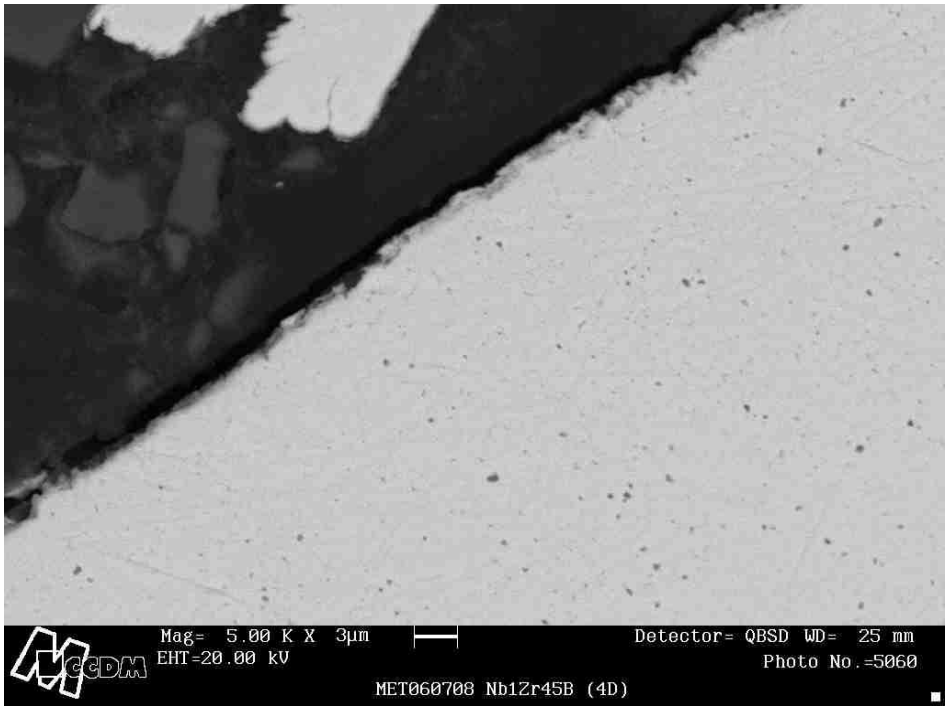
(b)

Figura 25 - Aspecto resultante da superfície da amostra Nb1Zr: (a) detalhes de relevo da superfície e (b) contraste da composição, na condição segunda nitrogenação



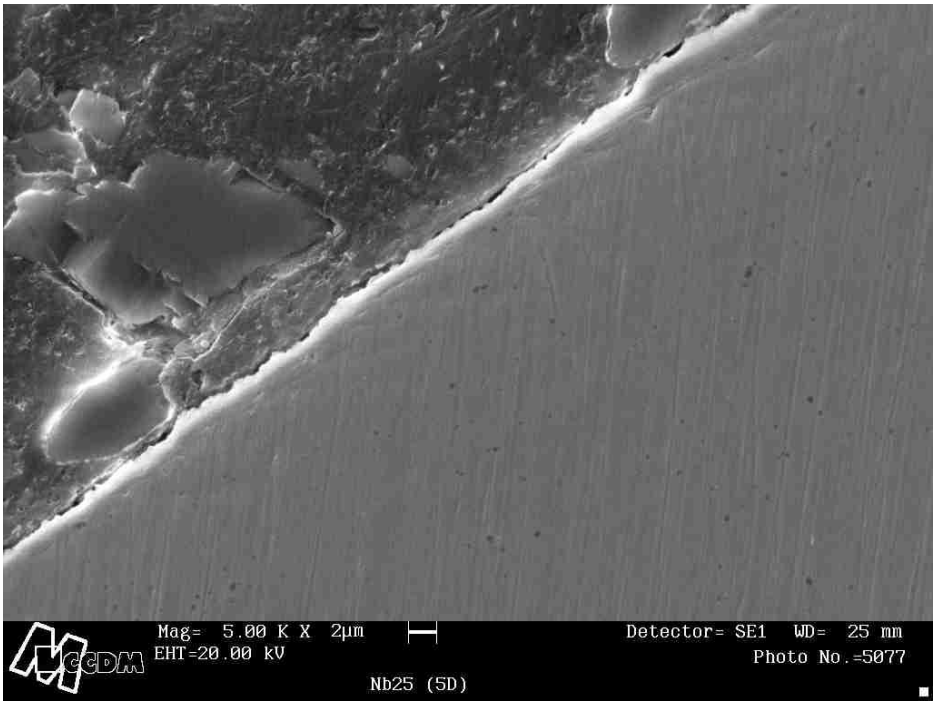
(a)

Figura 25 - Aspecto resultante da superfície da amostra Nb1Zr: (a) detalhes de relevo da superfície e (b) contraste da composição, na condição segunda nitrogenação (continuação)



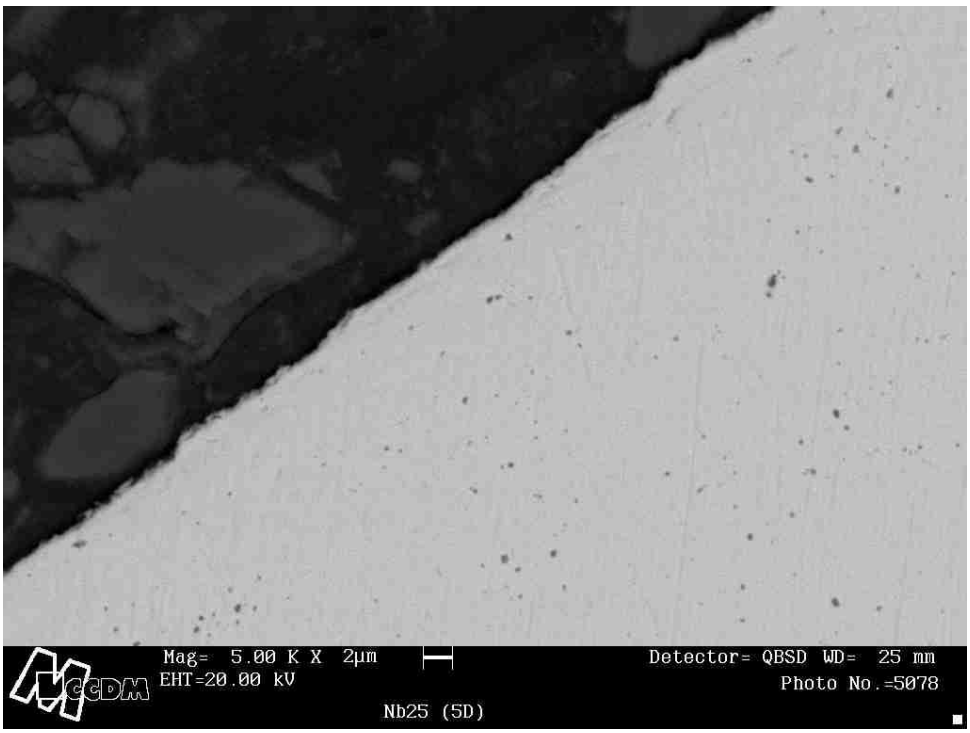
(b)

Figura 26 - Aspecto resultante da superfície da amostra nióbio: (a) detalhes de relevo da superfície e (b) contraste da composição, na condição terceira nitrogenação



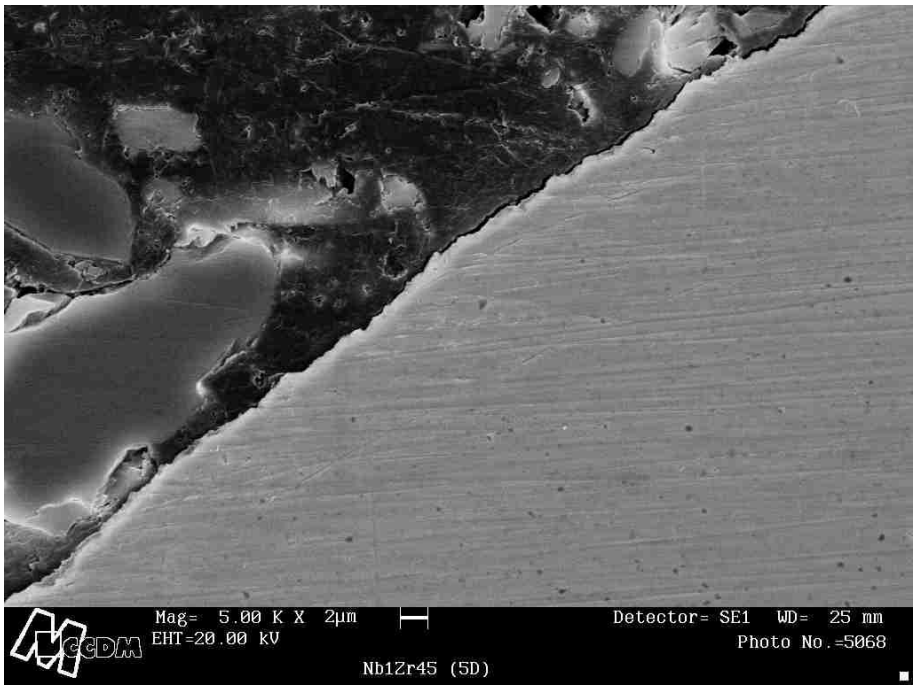
(a)

Figura 26 - Aspecto resultante da superfície da amostra nióbio: (a) detalhes de relevo da superfície e (b) contraste da composição, na condição terceira nitrogenação (continuação)



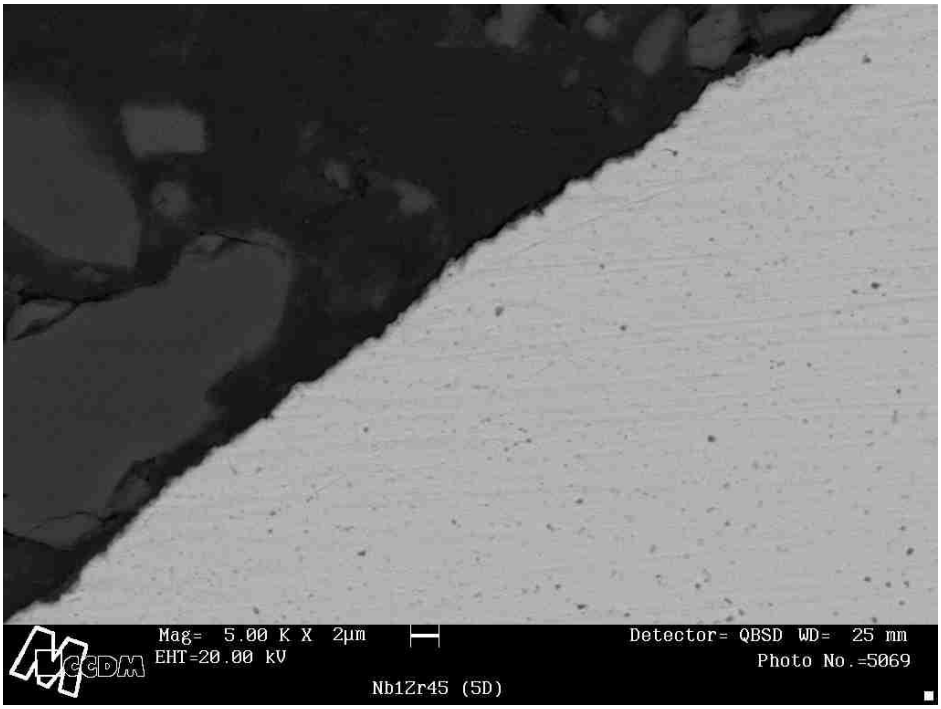
(b)

Figura 27 - Aspecto resultante da superfície da amostra Nb1Zr: (a) detalhes de relevo na superfície e (b) contraste da composição, na condição terceira nitrogenação



(a)

Figura 27 - Aspecto resultante da superfície da amostra Nb1Zr: (a) detalhes de relevo na superfície e (b) contraste da composição, na condição terceira nitrogenação (continuação)



(b)

4.4. RELAXAÇÃO ANELÁSTICA DO MATERIAL

Os espectros de relaxação mecânica das amostras de nióbio e Nb1Zr foram obtidos utilizando a espectroscopia mecânica (SCHALLER, 2001). Todos os espectros das amostras de nióbio e Nb1Zr obtidos foram decompostos em picos elementares de Debye, que tem como base o método conhecido como "Método das Subtrações Sucessivas" (GRANDINI, 1988), a partir do qual se podem obter numericamente os parâmetros de relaxação mecânica. Para está análise, foi utilizado o módulo Peakfitting do software Microcal Origin®.

O método foi aplicado nas amostras submetidas às cinco diferentes condições experimentais anteriormente citadas. As medidas foram realizadas para diferentes freqüências de oscilação do sistema. Os resultados são apresentados divididos em duas partes: a primeira parte trata do estudo da solubilidade do nitrogênio em nióbio, de acordo com as variações dos parâmetros de relaxação mecânica; a segunda parte trata da caracterização anelástica da liga Nb1Zr, usando como referência o nióbio.

4.4.1. NIÓBIO

A Figura 28 apresenta uma série de espectros de relaxação mecânica como função da temperatura, para a amostra de nióbio como recebida, para diferentes freqüências de oscilação do sistema. Podem-se observar nestas medidas, aparentemente dois processos de relaxação mecânica: O primeiro e mais intenso, entre a matriz metálica e o soluto intersticial oxigênio (processo Nb-O) para uma temperatura próxima de 439 K e o segundo, entre a matriz metálica e o soluto intersticial nitrogênio (processo Nb-N) para uma temperatura próxima de 579 K (HANECZOK, 1998).

É observado um deslocamento na temperatura de pico com o aumento da freqüência, característico de um sistema termicamente ativado (LAMBRI, 1994). As diferenças nas linhas de base ("background") dos espectros são justificadas pela dificuldade em reproduzir o mesmo ajuste do equipamento a cada troca de freqüência para a nova medida a ser realizada. O aumento do "background" observado em altas temperaturas nos espectros de nióbio é atribuído a uma deformação plástica residual presente nas amostras proveniente do seu processamento e produção. Segundo Fast (FAST, 1976) uma linha de base que aumenta com o acréscimo da temperatura revela a presença de deformação plástica. A origem desta deformação pode ser devido ao grande número de linhas de discordâncias (NATSIK, 1999), coerente com os resultados já apresentados pela microscopia eletrônica de varredura.

Os espectros apresentados na Figura 28, para amostra de nióbio como recebida, foram decompostos em picos elementares de Debye. Como ilustração, apenas o espectro obtido com freqüência de oscilação de 4,0 Hz é representado na Figura 29 com a linha de base subtraída. A partir desta decomposição foi possível determinar os parâmetros de relaxação mecânica (f_p, T_p, τ, E e Q^{-1}), para cada tipo de interação e estimar as concentrações de oxigênio e nitrogênio em solução sólida na amostra de nióbio (AHMAD, 1970; POWERS, 1959; SZKOPIAK, 1971; FLORÊNCIO, 2004). Estes resultados são apresentados na Tabela 5. De modo análogo, o procedimento foi realizado para as outras medidas com diferentes freqüências de oscilação, cujos resultados também são apresentados na Tabela 5.

Pode ser observado que os resultados obtidos para a amostra de nióbio nesta condição estão em acordo com a literatura (POWERS, 1959; AHMAD, 1970; SZKOPIAK, 1971; FLORÊNCIO, 2004). Estes resultados são usados como referência para estudar e analisar a variação desses parâmetros de acordo com a solubilidade de nitrogênio em nióbio, após cada processo de nitrogenação.

Figura 28 - Espectros de relaxação mecânica como uma função da temperatura, para a amostra de nióbio como recebida

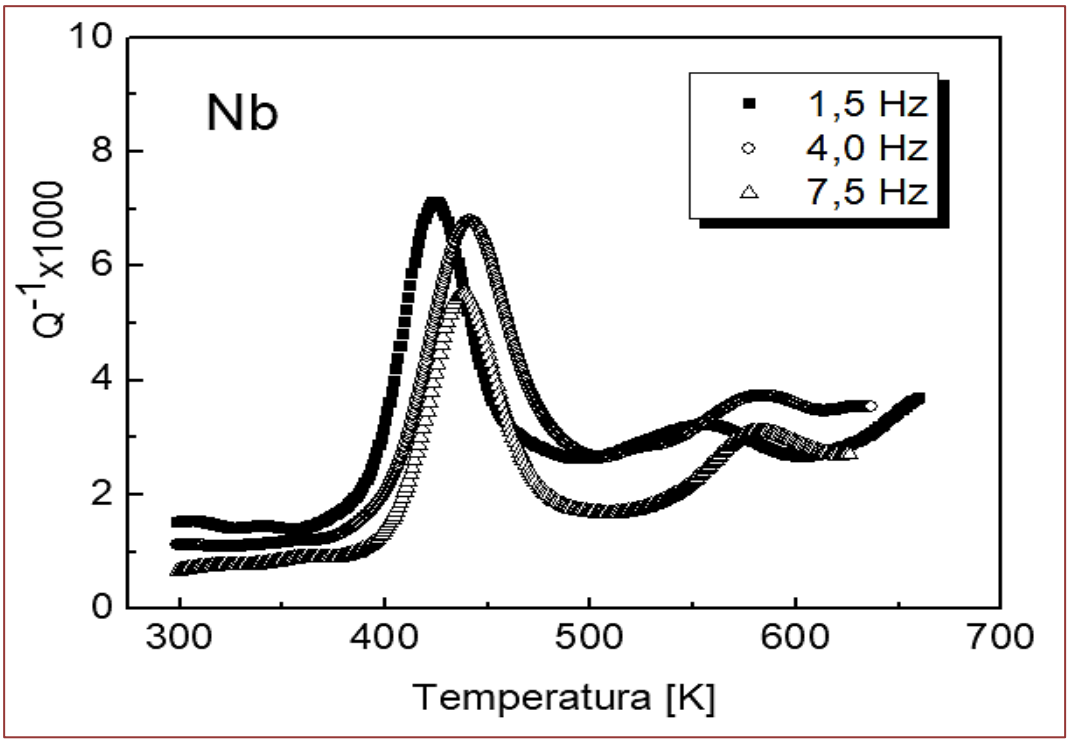
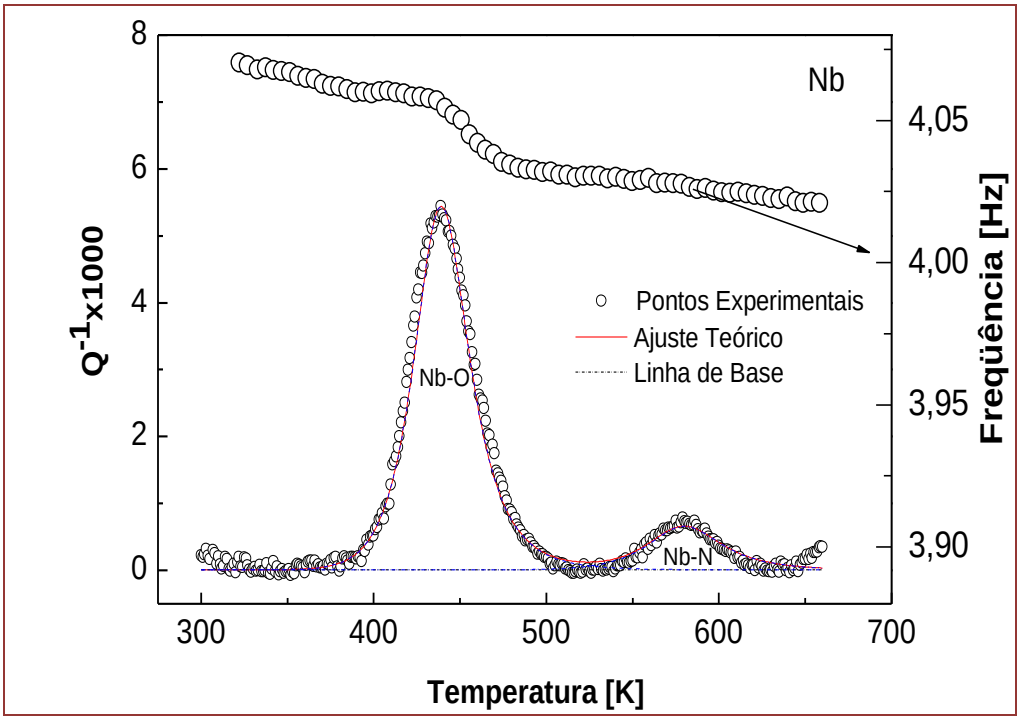


Figura 29 - Decomposição do espectro de relaxação para amostra de nióbio como recebida, com freqüência de medida de 4,0 Hz



A Figura 30 apresenta dois espectros de relaxação mecânica como função da temperatura, para amostra de nióbio, medida após o tratamento térmico, para duas diferentes freqüências de oscilação do sistema. Pode-se observar também um comportamento termicamente ativado, e que ocorre um aumento na intensidade dos picos após o tratamento térmico, atribuído à difusão (HANECZOK, 2001) dos átomos aprisionados nos contornos dos grãos para dentro do grão durante o processo de tratamento térmico (AHMAD, 1972).

A minimização do "*background*" dos espectros para amostra de nióbio (POVOLO, 1996) foi atribuída ao processo de tratamento térmico realizado, causando um alívio nas tensões residuais como resultados de uma recuperação microestrutural das amostras (VAN TORNE, 1963; SWARTZ, 1963).

Tabela 5 - Parâmetros de relaxações mecânica para a amostra de nióbio como recebida

Amostra	Interação	f_p (Hz)	$Q^{-1}x10^3$	T_p [K]	E [eV]	$\tau_0 x10^{-15}$[s]
Nb	Nb-O	7,800±0,003	4,80±0,20	446±3	1,15±0,06	2,0±0,1
		5,014±0,002	5,30±0,20	442±3	1,15±0,06	2,5±0,1
		4,05±0,01	5,70±0,20	439±3	1,15±0,06	2,6±0,1
		2,495±0,003	6,00±0,30	431±3	1,15±0,06	2,3±0,1
		1,497±0,001	5,50±0,30	424±3	1,15±0,06	2,3±0,1
	Nb-N	7,768±0,003	1,05±0,05	588±3	1,52±0,08	1,9±0,1
		4,987±0,002	1,04±0,05	580±3	1,52±0,08	1,8±0,1
		4,03±0,01	0,74±0,03	577±3	1,52±0,08	2,2±0,1
		2,484±0,003	0,87±0,04	565±3	1,52±0,08	1,8±0,1
		1,490±0,001	0,70±0,03	556±3	1,52±0,08	1,8±0,1

Os espectros apresentados na Figura 30 foram decompostos em picos elementares de Debye. Como ilustração, apenas o espectro com freqüência de oscilação de 3,0 Hz está sendo mostrado decomposto na Figura 31, onde a partir desta decomposição foi possível determinar os parâmetros de relaxação mecânica e identificar os tipos de interações, além de estimar as concentrações de oxigênio e nitrogênio em solução sólida na amostra (AHMAD, 1970; POWERS, 1959; SZKOPIAK, 1971; FLORÊNCIO, 2004).

Os resultados são apresentados na Tabela 6. O mesmo procedimento foi efetuado para as outras medidas realizadas com diferentes freqüências de oscilação e os resultados também são apresentados na Tabela 6. Podem ser observados, de forma comparativa, as variações nos parâmetros de relaxação mecânica de acordo com o aumento da concentração de nitrogênio no nióbio, de acordo com a difusão dos átomos aprisionados nos contornos dos grãos para dentro do grão.

Figura 30 - Espectros de relaxação mecânica como uma função da temperatura, para a amostra de nióbio com o tratamento térmico

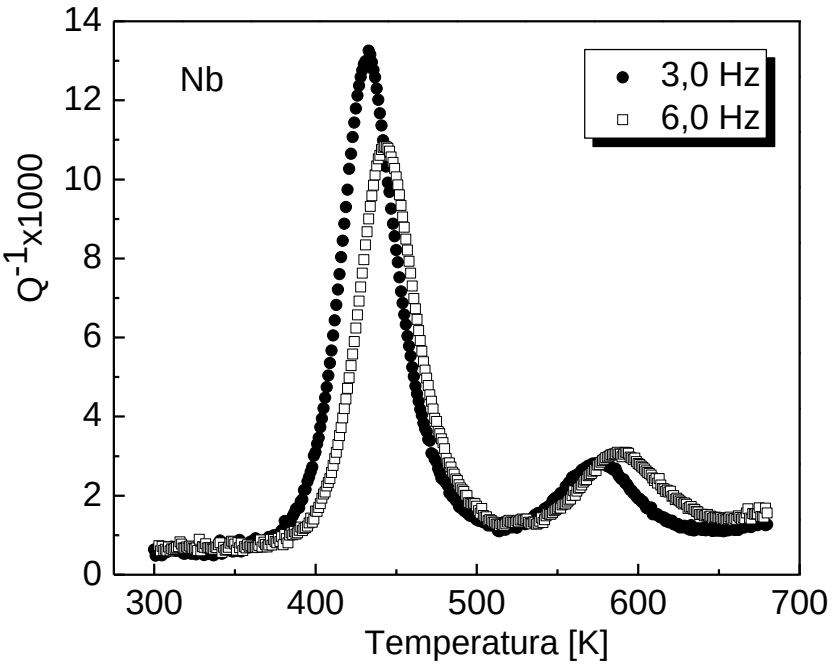


Figura 31 - Decomposição do espectro de relaxação para amostra de nióbio com tratamento térmico, com freqüência de medida de 3,0 Hz

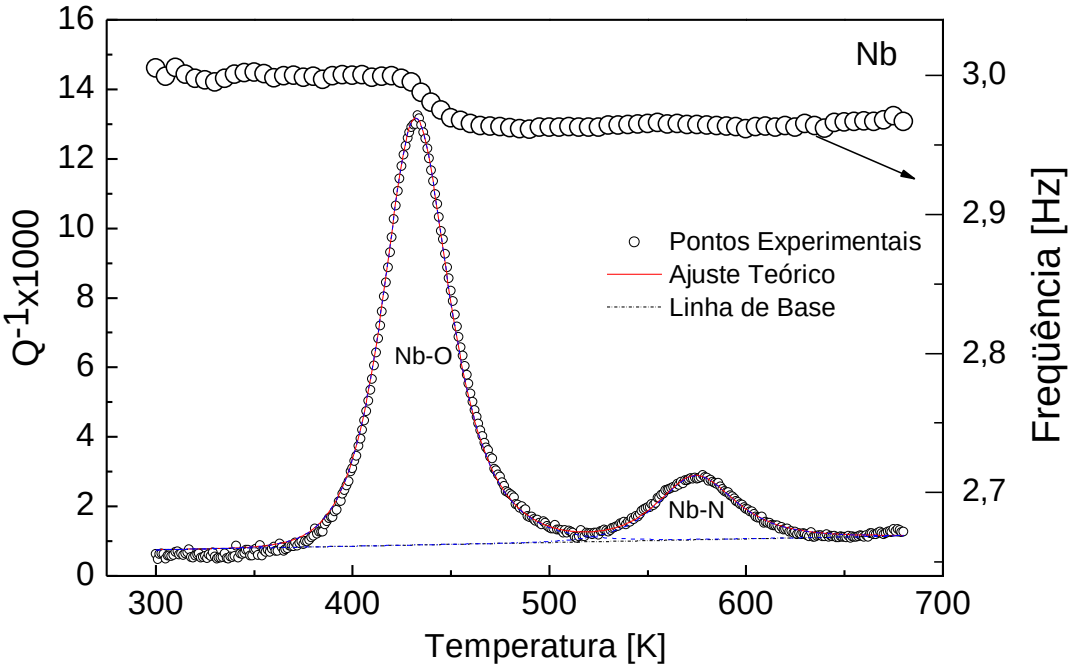


Tabela 6 - Parâmetros de relaxação mecânica para a amostra nióbio após o tratamento térmico

Amostra	fp (Hz)	Interação	$Q^{-1}x10^{3}$	Tp [K]	E [eV]	$\tau_0 x10^{-15}$[s]
Nb	7,422±0,002	Nb-O	9,5±0,5	448±3	1,15±0,05	2,5±0,2
	7,383±0,002	Nb-N	1,90±0,09	592±3	1,52±0,07	2,5±0,1
	6,016±0,002	Nb-O	10,0±0,5	443±3	1,15±0,05	2,2±0,1
	5,992±0,002	Nb-N	1,88±0,09	587±3	1,52±0,07	2,4±0,1
	2,990±0,003	Nb-O	12,2±0,6	432±3	1,15±0,05	2,0±0,1
	2,964±0,003	Nb-N	1,84±0,09	574±3	1,52±0,07	2,4±0,1

A Figura 32 apresentam os espectros de relaxação mecânica como uma função da temperatura para a amostra de nióbio, comparando as medidas após a primeira nitrogenação e após o tratamento térmico, para uma freqüência de 4,0 Hz.

O espectro com a primeira nitrogenação apresenta, além do aumento das intensidades dos picos, um alargamento dos mesmos, o que pode ser atribuído ao surgimento de novos processos de interação entre a matriz metálica e os pares dos solutos intersticiais oxigênio e nitrogênio. O pequeno aumento na intensidade e alargamento do pico de interação Nb-O pode ser atribuído ainda a átomos de oxigênio presentes nas regiões inter grãos e que se difundem intra granularmente. Já o aumento na intensidade e alargamento do pico de interação Nb-N é atribuído ao aumento da concentração de átomos de nitrogênio em solução sólida na amostra durante o processo de nitrogenação.

O espectro apresentado na Figura 32 para a amostra de nióbio, medida após a primeira nitrogenação, foi decomposto em picos elementares de Debye como ilustração, apenas o espectro com freqüência de oscilação de 4,0 Hz está sendo representado na Figura 33, onde a partir desta decomposição é possível observar múltiplos processos de interações entre a matriz metálica e os solutos intersticiais (processos Nb-O, Nb-O-O, Nb-N, Nb-N-N) e determinar os parâmetros de relaxação mecânica para cada tipo de interação, na amostra de Nb (AHMAD, 1970; POWERS, 1959; SZKOPIAK, 1971; FLORÊNCIO, 2004).

Os resultados são apresentados na Tabela 7. O procedimento foi repetido para todas as outras medidas realizadas com diferentes freqüências de oscilação e os dados obtidos também estão mostrados na Tabela 6. Com esses resultados pode-se verificar a variação dos parâmetros de relaxação do nióbio com o aumento da concentração de átomos de nitrogênio em solução sólida após o primeiro processo de nitrogenação, justificando a eficiência no primeiro processo de nitrogenação. Garante-se assim, a introdução de nitrogênio em solução sólida sob as condições de temperatura na ordem de 1373K e pressão parcial na ordem de 10^{-4} Torr, conflitando com as condições de solubilidade encontradas na literatura (FROMM, 1980; ALAM, 1988), quando citam que para uma temperatura de 1373 K seria necessária uma pressão parcial na ordem 10^{-10} Torr.

Figura 32 - Espectros comparativos de relaxação mecânica como uma função da temperatura, para a amostra de nióbio com o tratamento térmico e primeira nitrogenação

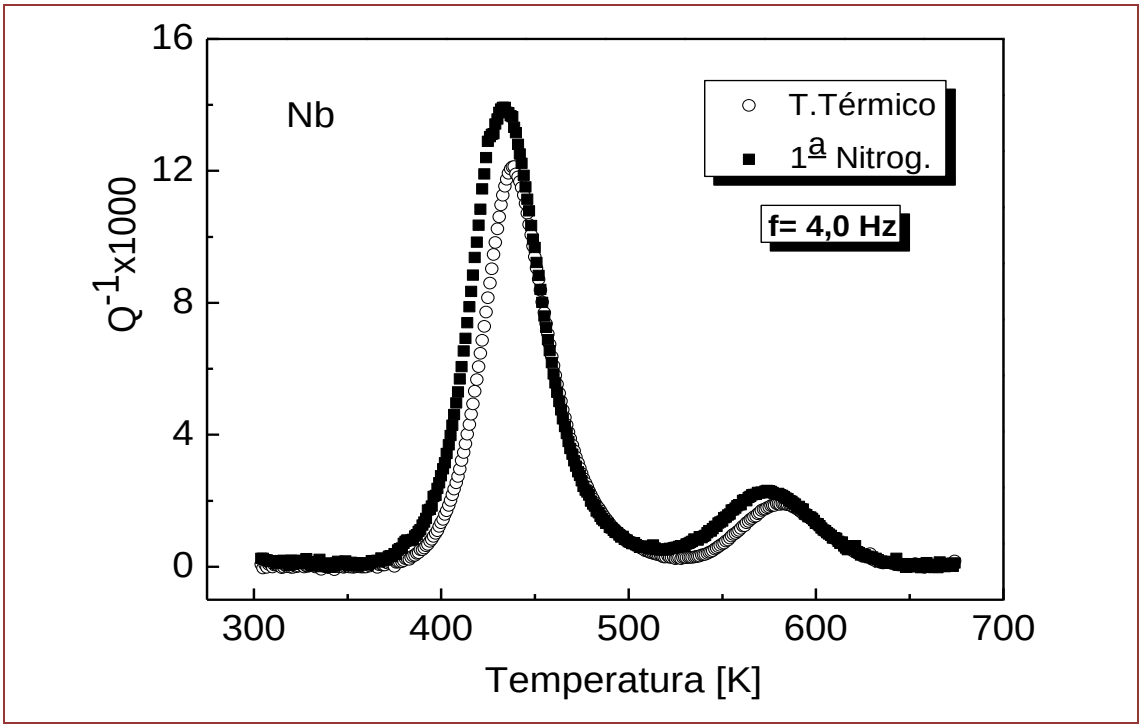


Figura 33 - Decomposição do espectro de relaxação para amostra Nb com a primeira nitrogenação, com freqüência de medida de 4,0 Hz

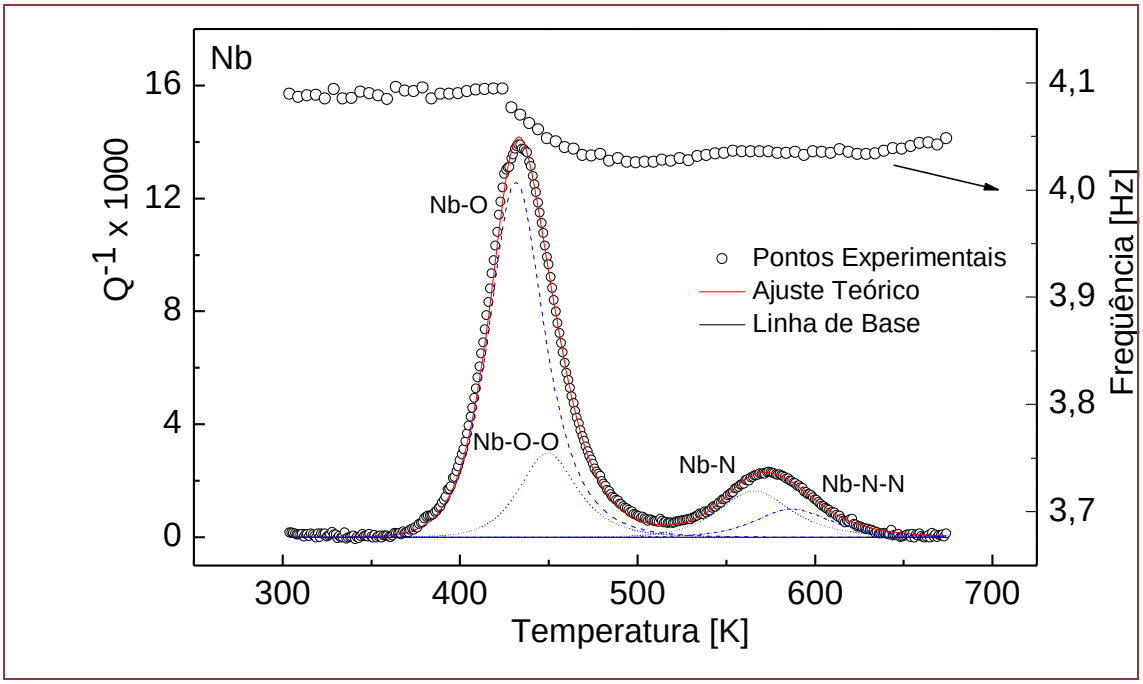


Tabela 7 - Parâmetros de relaxação mecânica para a amostra de nióbio após primeira nitrogenação

Amostra	fp (Hz)	Interação	Q^{-1} x10^3	Tp [K]	E [eV]	τ_0x10^{-15} [s]
Nb	4,991±0,001	Nb-O	11,8±0,6	433±3	1,15±0,05	1,3±0,1
	4,956±0,001	Nb-O-O	5,8±0,3	451±3	1,21±0,06	1,0±0,1
	4,929±0,001	Nb-N	1,9±0,1	573±3	1,52±0,07	1,4±0,1
	4,927±0,001	Nb-N-N	0,77±0,04	595±3	1,58±0,08	1,3±0,1
	4,077±0,001	Nb-O	12,60±0,6	431±3	1,15±0,05	1,4±0,1
	4,048±0,001	Nb-O-O	3,0±0,1	449±3	1,21±0,06	1,0±0,1
	4,077±0,001	Nb-N	1,6±0,1	565±3	1,52±0,07	1,1±0,1
	4,048±0,001	Nb-N-N	1,0±0,1	587±3	1,58±0,08	1,1±0,1

A Figura 34 apresenta os espectros de relaxação mecânica como uma função da temperatura, para amostra de nióbio, medida após a segunda nitrogenação, comparando com o resultado da primeira nitrogenação, para uma freqüência de 4,0 Hz. Pode-se observar um aumento na intensidade e alargamento do pico de interação entre a matriz metálica e solutos intersticiais (processo Nb-N) atribuídos ao aumento da concentração de nitrogênio em solução sólida intersticial no nióbio durante o segundo processo de nitrogenação.

O aumento na intensidade e alargamento do pico de interação com oxigênio ainda pode ser atribuído a átomos de oxigênio presentes nas regiões inter grãos e que se difundem intra granularmente.

De modo análogo, foi realizada a decomposição para o espectro e o resultado é apresentado na Figura 35 para uma freqüência de 4,0 Hz. A partir desta decomposição é possível observar múltiplos processos de interação entre matriz metálica e o soluto intersticial (HANECZOK, 1998) (processos Nb-O, Nb-O-O, Nb-N, Nb-N-N) e determinar os parâmetros de relaxação mecânica, para cada tipo de interação (POWERS, 1959; AHMAD, 1970; SZKOPIAK, 1971; FLORÊNCIO, 2004). Os resultados são apresentados na Tabela 8.

O procedimento foi repetido para todas as outras medidas realizadas com diferentes freqüências de oscilação e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 8. Com esses resultados podem-se verificar as variações dos parâmetros de relaxação mecânica do nióbio, com o aumento da concentração de átomos de nitrogênio em solução sólida. Confirma-se, mais uma vez, a eficiência do segundo processo de nitrogenação, garantindo a introdução do nitrogênio em solução sólida sob as condições de temperatura da ordem de 1373 K e pressão parcial na ordem de 10^{-4} Torr por um intervalo de tempo de 8 horas. Ressalta-se que os resultados obtidos mostram-se conflitantes com as condições de solubilidade encontradas na literatura (FROMM, 1980; ALAM, 1988).

Figura 34 - Espectros comparativos de relaxação mecânica como uma função da temperatura, para a amostra de nióbio com a primeira e segunda nitrogenações

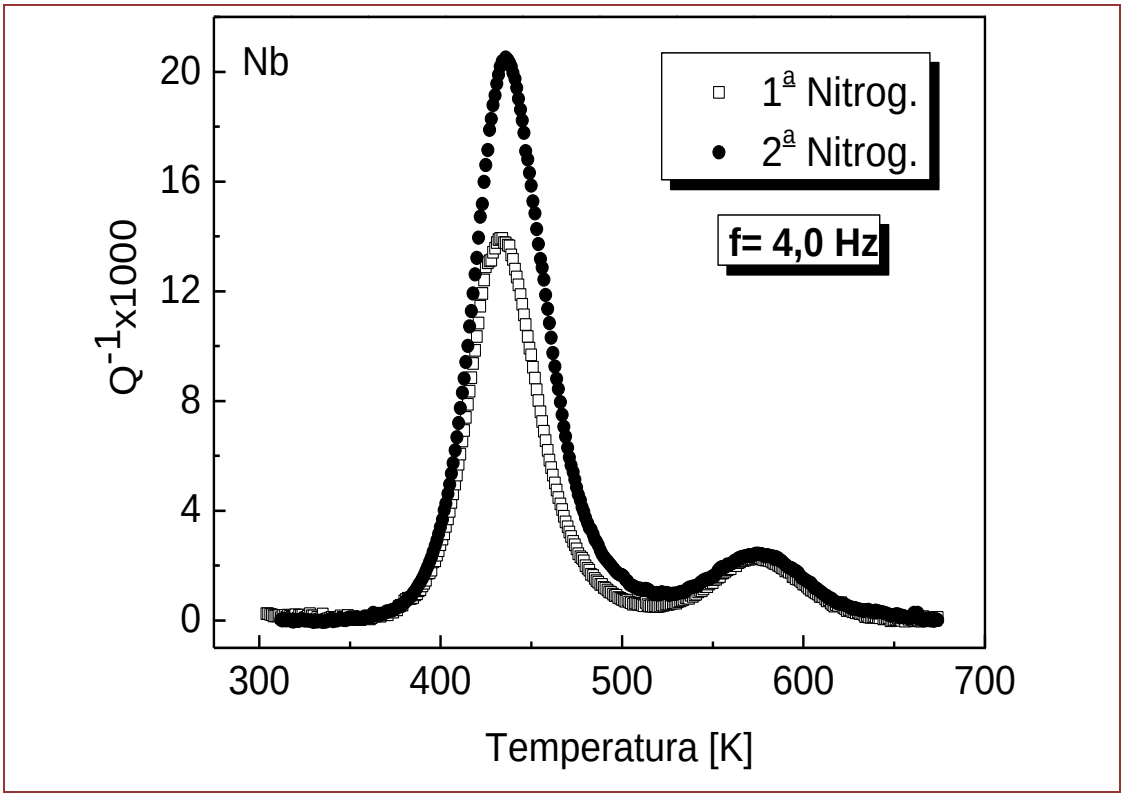


Figura 35 - Decomposição do espectro de relaxação para amostra de nióbio com a segunda nitrogenação, com freqüência de medida de 4,0 Hz

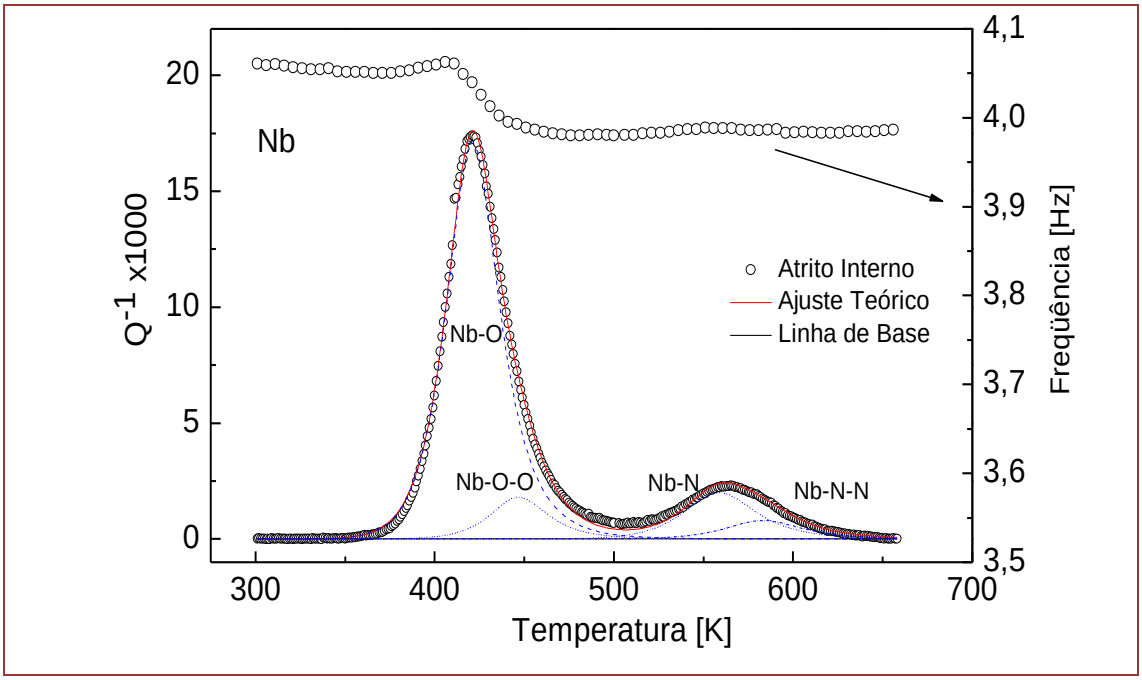


Tabela 8 - Parâmetros de relaxações mecânica para amostra de nióbio após a segunda nitrogenação

Amostra	fp (Hz)	Interação	Q^{-1} x10^3	Tp [K]	E [eV]	τ_0x10^{-15} [s]
Nb	4,987±0,001	Nb-O	17,7±0,9	433±3	1,15±0,05	1,3±0,1
	4,930±0,001	Nb-O-O	7,1±0,3	453±3	1,21±0,06	1,1±0,1
	4,904±0,001	Nb-N	2,3±0,1	572±3	1,52±0,07	1,3±0,1
	4,903±0,001	Nb-N-N	0,70±0,03	593±3	1,58±0,08	1,2±0,1
	4,049±0,001	Nb-O	16,0±0,8	432±3	1,15±0,05	1,5±0,1
	4,008±0,001	Nb-O-O	7,5±0,3	450±3	1,21±0,06	1,1±0,1
	3,983±0,001	Nb-N	1,71±0,08	568±3	1,52±0,07	1,3±0,1
	3,981±0,001	Nb-N-N	1,10±0,05	587±3	1,58±0,08	1,1±0,1

A Figura 36 apresenta os espectros comparativos de relaxação mecânica como uma função da temperatura para amostra de nióbio, medida após a terceira nitrogenação e comparada com as duas anteriores, para uma freqüência de 3,0 Hz. Pode-se observar um aumento na intensidade e alargamento do pico de interação entre a matriz metálica e solutos intersticiais (processo Nb-N). Este aumento é mais expressivo após a terceira nitrogenação, sendo atribuído ao aumento da concentração de nitrogênio em solução sólida intersticial no nióbio devido ao maior tempo de nitrogenação. De modo análogo, foi realizada a decomposição do espectro, cujos resultados são mostrados na Figura 37 para uma freqüência de 3,0 Hz. A partir desta decomposição é possível observar múltiplos processos de interação entre a matriz metálica e o soluto intersticial (HANECZOK, 1998) (processo Nb-O, Nb-O-O, Nb-O-O-O, Nb-N, Nb-N-N) e determinar os parâmetros de relaxação, para cada tipo de interação (POWERS, 1959; AHMAD, 1970; SZKOPIAK, 1971; FLORÊNCIO, 2004), cujos resultados são mostrados na Tabela 9.

O procedimento foi repetido para todas as outras medidas realizadas com diferentes freqüências de oscilação e os dados obtidos estão mostrados também na Tabela 8. Com esses resultados pode-se verificar a eficiência dos processos de nitrogenação (SOUZA, 2006), onde de acordo com as variações dos parâmetros de relaxação mecânica do nióbio, verifica-se uma excelente reprodução dos espectros, mostrando a confiabilidade dos resultados e principalmente a confirmação da introdução do nitrogênio em solução sólida em nióbio sob baixas condições de temperatura e pressão, e que se mostra conflitante com a literatura sobre a solubilidade do nitrogênio em nióbio (SOUZA, 2007a).

Figura 36 - Espectros comparativos de relaxação mecânica como uma função da temperatura, para amostra de nióbio com as três nitrogenações

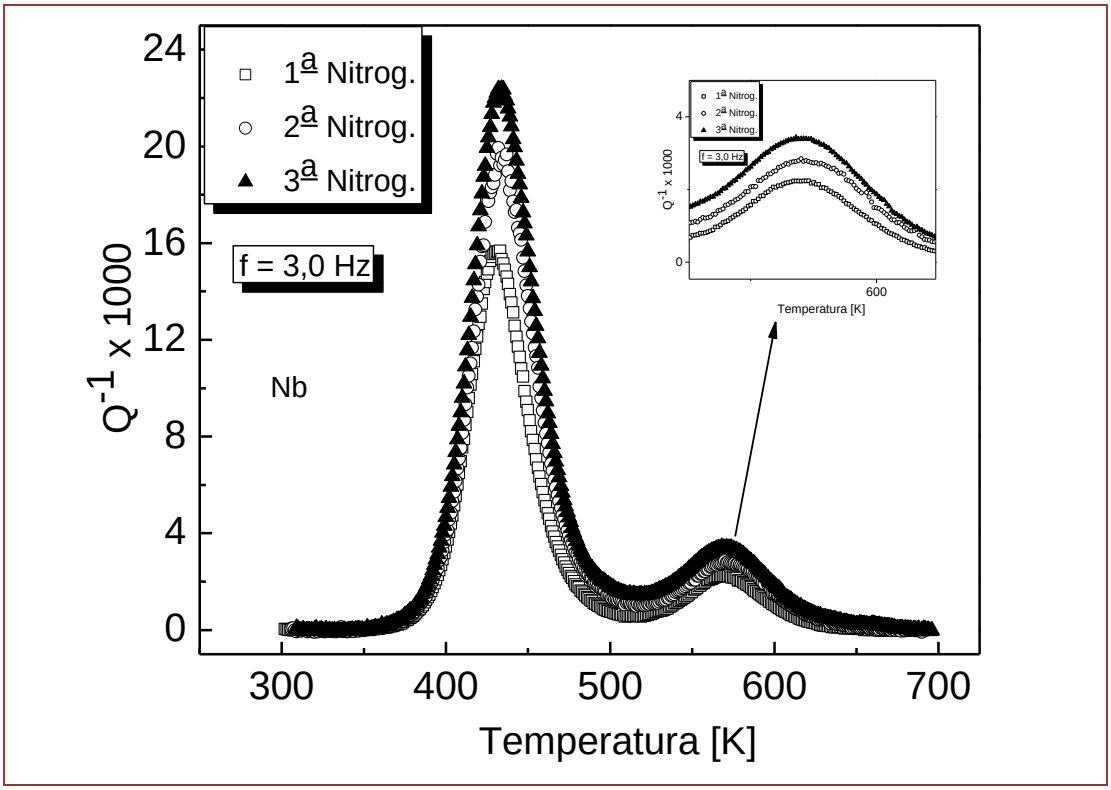


Figura 37 - Decomposição do espectro de relaxação para amostra Nb com a terceira nitrogenação, com freqüência de medida de 3,0 Hz

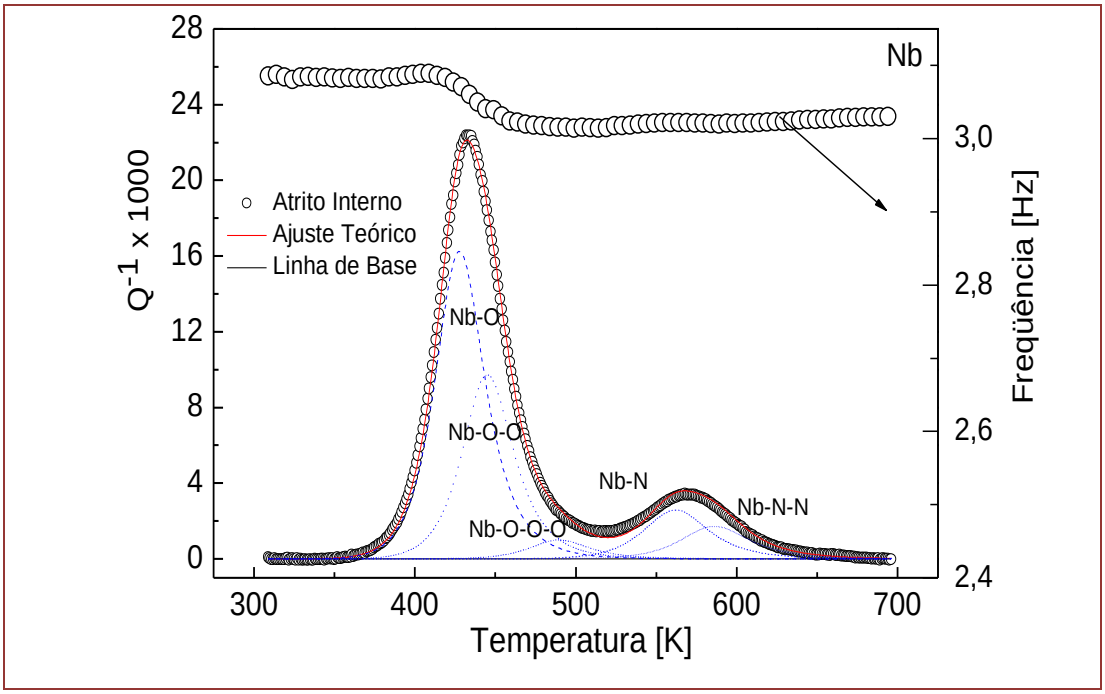


Tabela 9 - Parâmetros de relaxações mecânica para amostra de nióbio após a terceira nitrogenação

Amostra	fp (Hz)	Interação	Q^{-1} x10^3	Tp [K]	E [eV]	τ_0x10^{-15} [s]
Nb	5,973±0,001	Nb-O	18,2±0,9	440±3	1,15±0,05	1,8±0,1
	5,904±0,001	Nb-O-O	8,2±0,4	458±3	1,21±0,06	1,3±0,1
	5,860±0,001	Nb-O-O-O	0,62±0,03	503±3	1,27±0,06	5,1±0,2
	5,872±0,001	Nb-N	2,1±0,1	580±3	1,52±0,07	1,7±0,1
	5,866±0,001	Nb-N-N	0,81±0,04	604±3	1,58±0,08	1,8±0,1
	3,072±0,001	Nb-O	16,2±0,8	428±3	1,15±0,05	1,5±0,3
	3,040±0,001	Nb-O-O	9,7±0,5	445±3	1,21±0,06	1,0±0,1
	3,016±0,001	Nb-O-O-O	1,0±0,1	489±3	1,27±0,06	4,3±0,2
	3,022±0,001	Nb-N	2,6±0,1	561±3	1,52±0,07	1,2±0,1
	3,021±0,001	Nb-N-N	1,72±0,10	586±3	1,58±0,08	1,3±0,1

4.4.2. LIGA Nb1Zr

Considerando a segunda parte deste trabalho, a Figura 38 apresenta os espectros de relaxação mecânica como uma função da temperatura, para amostra Nb1Zr, comparando as medidas após o tratamento térmico e como recebida, para uma freqüência de oscilação de 6,0 Hz.

Pode-se observar que o espectro na condição como recebida não apresenta nenhum pico de relaxação mecânica. Atribuí-se essa ausência à presença de átomos de zircônio substitucional, que interage diretamente com a distribuição aleatória de solutos intersticiais em solução sólida livre, aglomerando os átomos de oxigênio e nitrogênio em torno dos átomos de zircônio (SZKOPIAK, 1975; BUNN, 1962; FLORÊNCIO, 1996).

O aumento do "*background*" observado no espectro da amostra Nb1Zr como recebida é atribuído a uma deformação plástica residual proveniente do seu processamento (FAST, 1976).

Ainda na Figura 38, o espectro com tratamento térmico apresenta um largo pico de relaxação mecânica que pode ser associado a múltiplos processos de interação entre a matriz metálica e solutos intersticiais (processos Nb-O e Nb-N) e entre solutos substitucionais e intersticiais (processo Zr-O) (BUNN, 1962; MOSHER, 1970; BOTTA, 1990). Observa-se também um aumento na concentração de defeitos, que pode ser atribuído à inter difusão dos átomos presos nos contornos dos grãos, para dentro do grão durante o processo de tratamento térmico (AHMAD, 1972).

O mesmo comportamento pode ser observado em outros espectros obtidos com diferentes freqüências de oscilação do sistema nas duas condições.

A Figura 39 apresenta espectros de relaxação mecânica para amostra Nb1Zr medida após o tratamento térmico com freqüência de 3,0 e 6,0 Hz. Pode-se observar um largo pico de relaxação térmicamente ativado.

Os espectros apresentados na Figura 39 para a amostra Nb1Zr com o tratamento térmico foram decompostos em picos elementares de Debye. Como ilustração, apenas o espectro obtido com freqüência de oscilação de 6,0 Hz está sendo representado na Figura 40. A partir desta decomposição, é possível determinar os parâmetros de relaxação (BUNN, 1962; MOSHER, 1970; BOTTA, 1990) e observar os múltiplos processos de

interação entre a matriz metálica e o soluto intersticial (processo Nb-O, Nb-N) e interações entre soluto substitucional e intersticial (processo Zr-O, Zr-O-O, Zr-N).

Figura 38 - Espectros comparativos de relaxação mecânica como função da temperatura, para a amostra Nb1Zr como recebida e após o tratamento térmico

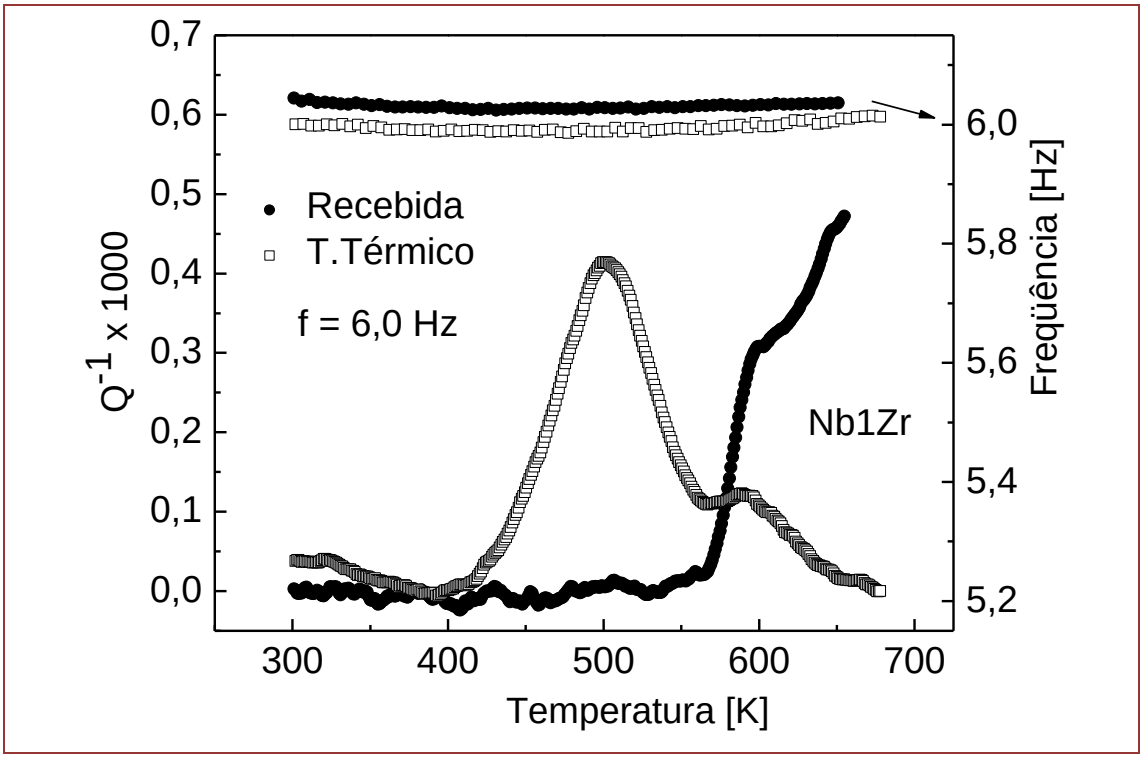


Figura 39 - Espectros de relaxação mecânica como função da temperatura, para a amostra Nb1Zr após o tratamento térmico

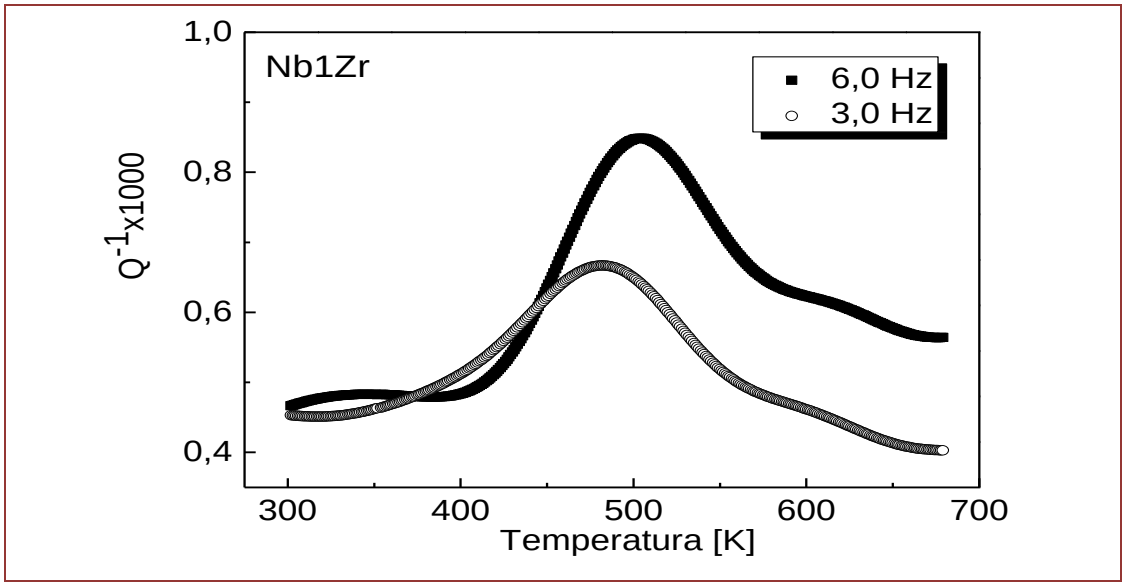
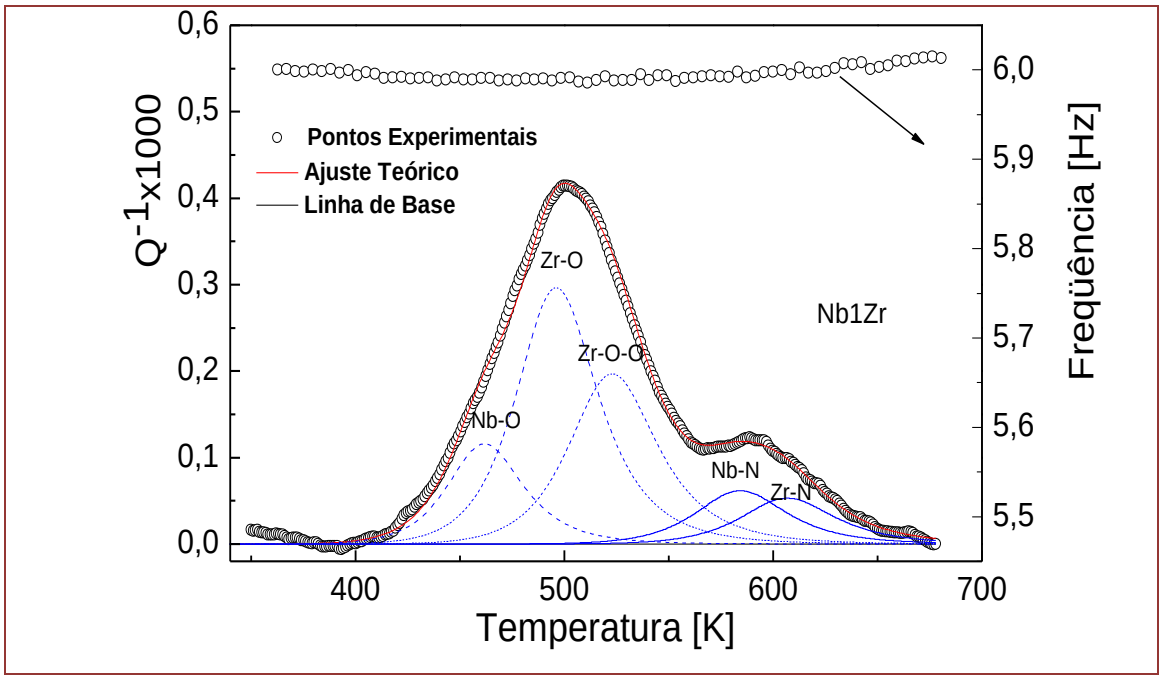


Figura 40 - Decomposição do espectro de relaxação para a amostra Nb1Zr após o tratamento térmico



Estes resultados são apresentados na Tabela 10. De modo análogo, o procedimento efetuado para as outras medidas realizadas com diferentes freqüências de oscilação na amostra Nb1Zr, cujos resultados também são apresentados na Tabela 10.

A Figura 41 apresenta dois espectros de relaxação mecânica como função da temperatura, para a liga Nb1Zr, medidas após a primeira nitrogenação, para duas diferentes freqüências de oscilação do sistema. Pode-se observar que os espectros apresentam um largo pico de relaxação mecânica associado a múltiplos processos de interação entre matriz metálica e solutos intersticiais (processos Nb-O, Nb-O-O, Nb-N) e entre solutos substitucionais e intersticiais (processos Zr-O, Zr-O-O, Zr-N).

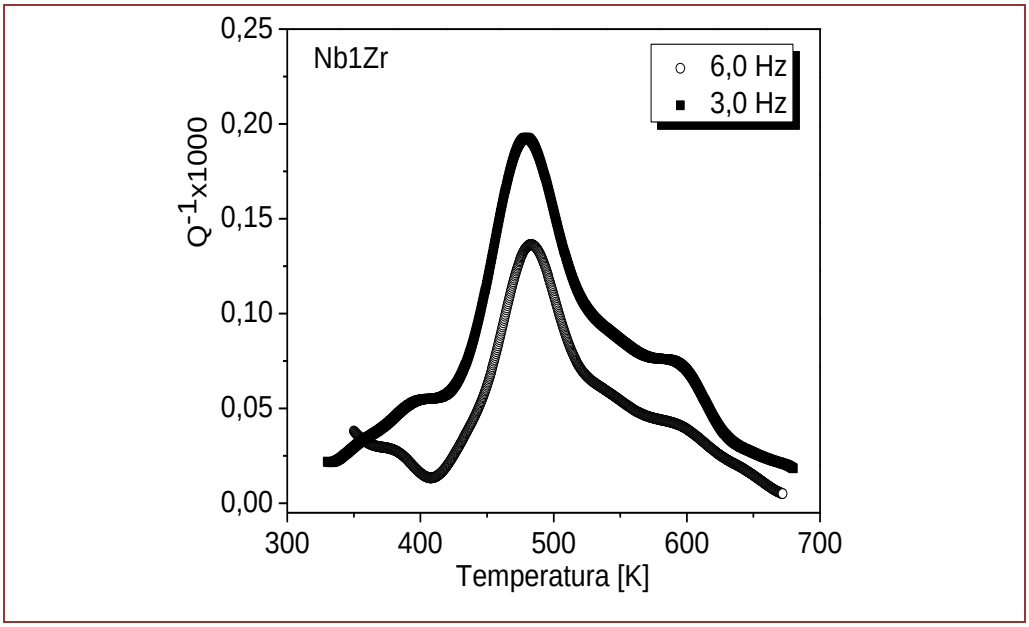
Após a primeira nitrogenação, observa-se que há uma diminuição na intensidade dos picos, apesar do aumento do teor total de nitrogênio, isto pode ser atribuído a uma interação química, onde a presença dos átomos de zircônio substitucional interage com os átomos de nitrogênio intersticial (SZKOPIAK, 1975; BUNN, 1962; FLORÊNCIO, 1996), e minimizar a interação elástica, justificado pela afinidade química entre zircônio e nitrogênio ser maior que entre nióbio e nitrogênio (MOSHER, 1970).

Tabela 10 - Parâmetros de relaxação mecânica para amostra de Nb1Zr após o tratamento térmico

Amostra	fp (Hz)	Interação	$Q^{-1}x10^{3}$	Tp [K]	E [eV]	$\tau_0 x10^{-15}$[s]
Nb1Zr	8,980±0,002	Nb-O	0,19±0,01	478±3	1.15±0,05	13±1
	8,977±0,002	Zr-O	0,21±0,01	507±3	1,22±0,06	13±1
	8,984±0,002	Zr-O-O	0,2±0,01	539±3	1,26±0,06	29±1
	9,008±0,002	Nb-N	0,14±0,01	591±3	1.52±0,07	1,9±0,1
	9,015±0,002	Zr-N	0,080±0,004	614±3	1.60±0,08	1,3±0,1
	5,991±0,001	Nb-O	0,12±0,01	462±3	1.15±0,05	7,6±0,4
	5,988±0,001	Zr-O	0,30±0,01	496±3	1,22±0,06	11±1
	5,993±0,001	Zr-O-O	0,20±0,01	523±3	1,26±0,06	18±1
	5,999±0,001	Nb-N	0,060±0,003	583±3	1.52±0,07	1,9±0,1
	5,996±0,001	Zr-N	0,050±0,002	607±3	1.60±0,08	1,4±0,1

O mesmo procedimento foi efetuado para as outras medidas realizadas para diferentes freqüências de oscilação, produzindo espectros de relaxação com comportamentos semelhantes, mostrando que o primeiro processo de nitrogenação foi satisfatório. Os espectros apresentados na Figura 41 para a amostra de Nb1Zr, medida após a primeira nitrogenação, foram decompostos em picos elementares de Debye. Como ilustração apenas o espectro com freqüência de oscilação de 3,0 Hz está sendo mostrado na Figura 42. A partir desta decomposição é possível determinar os parâmetros de relaxação e identificar os processos de interações (BUNN, 1962; MOSHER, 1970; BOTTA, 1990). São observados os mesmos processos de interações entre matriz metálica e os solutos intersticiais (processos Nb-O, Nb-O-O, Nb-N) e interações entre soluto substitucional e intersticial (processos Zr-O, Zr-O-O, Zr-N). Estes resultados apresentados na Tabela 11. Com esses resultados, pode-se verificar as variações dos parâmetros de relaxação da liga Nb1Zr com o aumento da concentração de átomos de nitrogênio em solução sólida na amostra após a primeira nitrogenação. Os resultados obtidos para a liga Nb1Zr são coerentes com os resultados anteriores, obtidos após o primeiro tratamento térmico.

Figura 41 - Espectro de relaxação mecânica como função da temperatura, para a liga Nb1Zr, após a primeira nitrogenação



A Figura 43 apresenta espectros de relaxação mecânica como função da temperatura para a liga Nb1Zr, após a segunda nitrogenação, para três diferentes freqüências de oscilação do sistema. Pode-se observar que os espectros apresentam um largo pico de relaxação mecânica associado a múltiplos processos de interação entre matriz metálica e solutos intersticiais (processos Nb-O, Nb-O-O, Nb-N) e entre solutos substitucionais e intersticiais (processos Zr-O, Zr-O-O, Zr-N). Após a segunda nitrogenação, observa-se que houve um aumento na intensidade e um alargamento do pico comparado com os espectros apresentados na Figura 40 com a primeira nitrogenação. Isto é atribuído ao aumento da concentração de oxigênio e nitrogênio em solução sólida, de modo que a concentração introduzida foi suficiente para saturar as ligações entre o soluto substitucional e intersticial (BUNN, 1962) e produzir interações elásticas.

Figura 42 - Decomposição do espectro de relaxação para a amostra Nb1Zr após a primeira nitrogenação

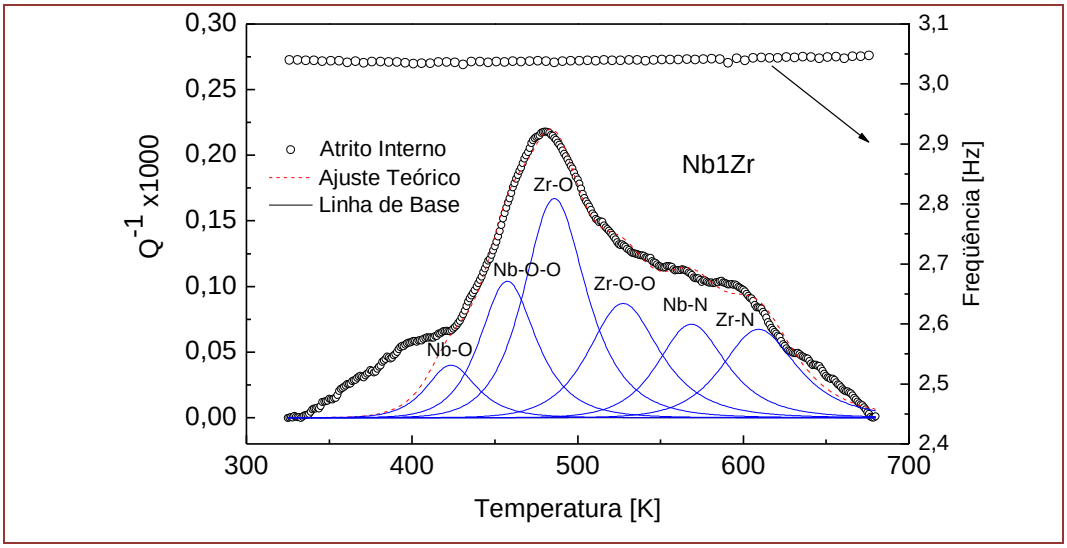


Tabela 11 - Parâmetros de relaxações mecânica para amostra de Nb1Zr após a primeira nitrogenação

Amostra	fp (Hz)	Interação	Q^{-1} x10^3	Tp [K]	E [eV]	τ_0x10^{-15} [s]
Nb1Zr	4,001±0,001	Nb-O	0,11±0,01	423±3	1,15±0,05	1,0±0,1
	4,001±0,001	Nb-O-O	0,22±0,01	458±3	1,21±0,06	1,9±0,1
	4,001±0,001	Zr-O	0,39±0,02	489±3	1,22±0,06	10,0±0,5
	4,001±0,001	Zr-O-O	0,20±0,01	526±3	1,26±0,06	33±2
	4,004±0,001	Nb-N	0,140±0,001	569±3	1,52±0,07	1,3±0,1
	4,006±0,001	Zr-N	0,080±0,004	611±3	1,60±0,08	2,5±0,1
	3,036±0,001	Nb-O	0,04±0,01	423±3	1,15±0,05	1,0±0,1
	3,036±0,001	Nb-O-O	0,10±0,01	457±3	1,21±0,06	2,3±0,1
	3,035±0,001	Zr-O	0,17±0,01	486±3	1,22±0,06	11,7±0,5
	3,038±0,001	Zr-O-O	0,09±0,01	527±3	1,26±0,06	46±2
	3,038±0,001	Nb-N	0,07±0,01	568±3	1,52±0,07	1,7±0,1
	3,043±0,001	Zr-N	0,07±0,01	609±3	1,60±0,08	3,0±0,1

Esse aumento da concentração está coerente com os resultados das análises do teor total de oxigênio e nitrogênio nas amostras, já apresentados na Tabela 3. Os mesmos comportamentos foram reproduzidos em outras medidas realizadas para diferentes freqüências de oscilações para a amostra Nb1Zr, e evidencia a eficiência do segundo processo de nitrogenação.

Os espectros apresentados na Figura 43 para a amostra de Nb1Zr, medida após a segunda nitrogenação, foram decompostos em picos elementares de Debye. Como ilustração, apenas o espectro com freqüência de oscilação de 4,0 Hz é apresentado mostrado na Figura 44. A partir desta decomposição foi possível determinar os parâmetros de relaxação e identificar os processos de interação (BUNN, 1962; MOSHER, 1970; BOTTA, 1990). Podem-se observar múltiplos processos de interação entre a matriz metálica e o soluto intersticial (processos Nb-O, Nb-O-O, Nb-N) e interações entre soluto substitucional e intersticial (processos Zr-O, Zr-O-O, Zr-N). Os resultados são mostrados na Tabela 12. Com esses resultados pode-se verificar as variações dos parâmetros de relaxação da liga de Nb1Zr, com o aumento da concentração de átomos de N em solução sólida.

Os resultados obtidos para a liga Nb1Zr, medida após a segunda nitrogenação são de grande importância, pois reproduzem os valores obtidos nas condições anteriores, confirmando todos os resultados em termos dos parâmetros de relaxação para a interação substitucional-intersticial (processo Zr-O, Zr-N) e substitucional-intersticial-intersticial (processo Zr-O-O), mostrando maior confiabilidade dos resultados ainda não apresentados na literatura até então. Alguns resultados são mostrados na Tabela 12.

Figura 43 - Espectro de relaxação mecânica como função da temperatura, para a liga Nb1Zr, após a segunda nitrogenação

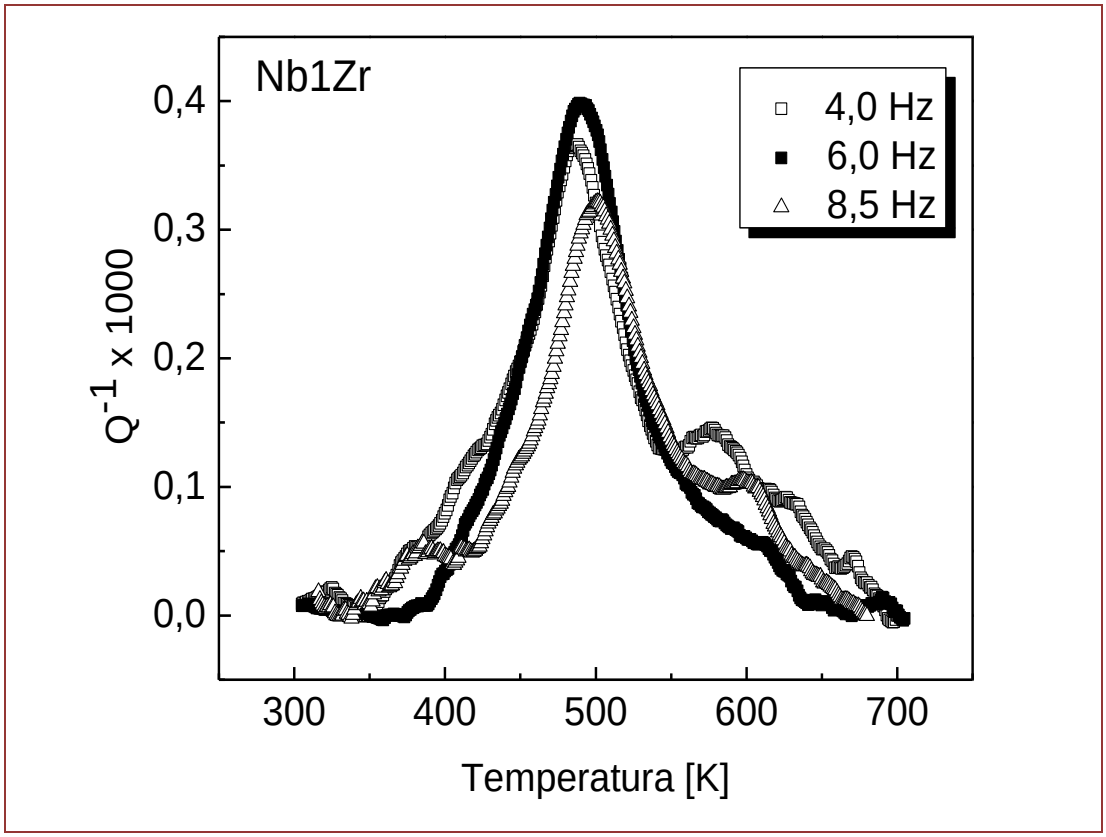


Figura 44 - Decomposição do espectro de relaxação para a amostra Nb1Zr após a segunda nitrogenação

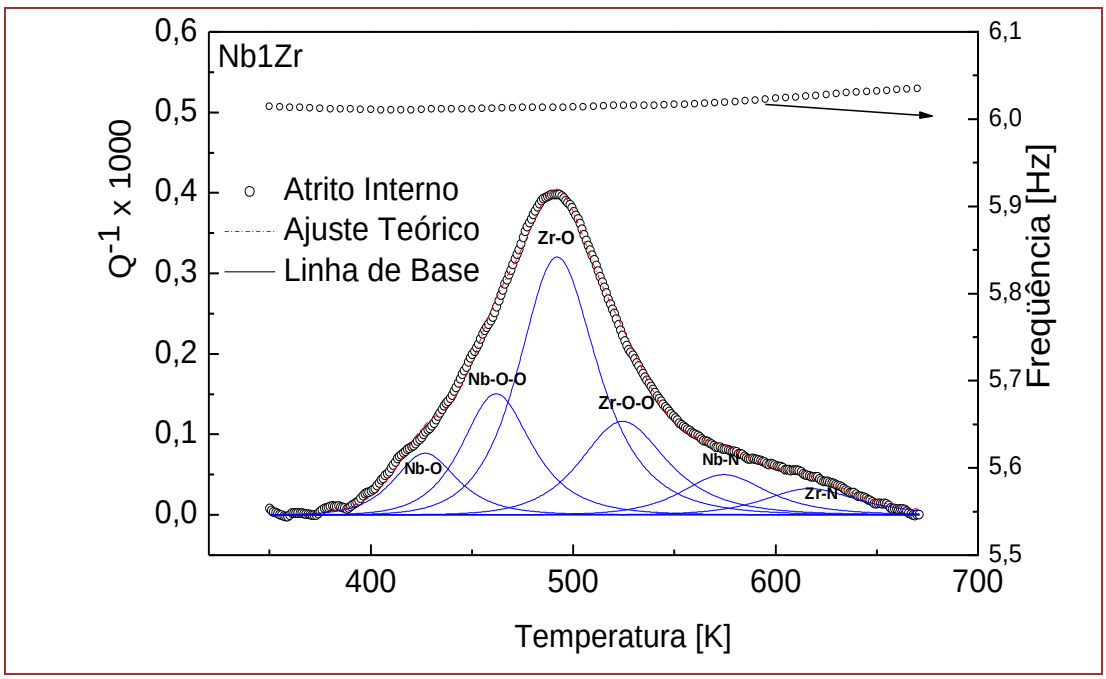


Tabela 12 - Parâmetros de Relaxações Mecânica para Amostra de Nb1Zr após a segunda nitrogenação

Amostra	fp (Hz)	Interação	Q^{-1} x10^3	Tp [K]	E [eV]	τ_0x10^{-15} [s]
Nb1Zr	6,004±0,001	Nb-O	0,080±0,004	427±3	1,15±0,05	0,71±0,03
	6,012±0,001	Nb-O-O	0,15±0,01	462±3	1,21±0,06	1,7±0,1
	6,013±0,001	Zr-O	0,32±0,02	492±3	1,22±0,06	8,4±0,4
	6,016±0,001	Zr-O-O	0,12±0,01	524±3	1,26±0,06	20±1
	6,019±0,001	Nb-N	0,050±0,003	574±3	1,52±0,07	1,2±0,1
	6,029±0,001	Zr-N	0,030±0,001	617±3	1,60±0,08	2,2±0,1
	4,048±0,001	Nb-O	0,10±0,01	425±3	1,15±0,05	1,0±0,1
	4,042±0,001	Nb-O-O	0,13±0,01	454±3	1,21±0,05	1,4±0,1
	4,044±0,001	Zr-O	0,33±0,02	488±3	1,22±0,06	10,0±0,5
	4,045±0,001	Zr-O-O	0,11±0,01	526±3	1,26±0,06	33±1
	4,048±0,001	Nb-N	0,10±0,01	573±3	1,52±0,07	1,7±0,1
	4,050±0,001	Zr-N	0,050±0,003	608±3	1,60±0,08	2,1±0,1

A Figura 45 apresenta espectros de relaxação mecânica como função da temperatura, para a liga de Nb1Zr, medida após a terceira nitrogenação, comparando com as duas anteriores, para uma freqüência de oscilação do sistema de 8,5 Hz. Pode-se observar que os espectros apresentam um largo pico de relaxação mecânica associado a múltiplos processos de interação entre a matriz metálica e solutos intersticiais (processos Nb-O, Nb-O-O, Nb-N) e entre solutos substitucionais e intersticiais (processos Zr-O, Zr-O-O, Zr-N). Após a terceira nitrogenação, observa-se que há um aumento na intensidade e um alargamento do pico, comparando com as nitrogenações anteriores. Este aumento é atribuído ao crescimento da concentração de oxigênio e nitrogênio em solução sólida, de modo que a concentração introduzida foi suficiente para saturar as ligações entre o soluto substitucional e intersticial (BUNN, 1962) e produzir interações elástica.

Esse aumento da concentração está coerente com os resultados das análises do teor total de oxigênio e nitrogênio nas amostras, já apresentados na Tabela 2. O mesmo comportamento foi reproduzido em outras medidas realizadas para diferentes freqüências de oscilação para a amostra Nb1Zr, e evidencia a eficiência das nitrogenações e a capacidade da introdução de nitrogênio em solução sólida na liga, produzindo uma variação nos parâmetros de relaxação sob baixas condições de temperatura e pressão. Estes resultados são apresentados na Tabela 13.

O espectro apresentado na Figura 45 para a amostra de Nb1Zr, medida após a terceira nitrogenação, foi decomposto em picos elementares de Debye, sendo representado na Figura 46. A partir desta decomposição é possível determinar os parâmetros de relaxação mecânica e identificar os processos de interação (BUNN, 1962; MOSHER, 1970; BOTTA, 1990). Podem-se observar múltiplos processos de interação entre a matriz metálica e o soluto intersticial (processos Nb-O, Nb-O-O, Nb-N) e interações entre soluto substitucional e intersticial (processos Zr-O, Zr-O-O, Zr-N). Estes resultados são apresentados na Tabela 13. Com esses resultados podem-se verificar as variações dos parâmetros de relaxação anelástica da liga de Nb1Zr, com o aumento da concentração de átomos de nitrogênio em solução sólida.

Os resultados obtidos para a liga Nb1Zr, medida após a terceira nitrogenação, reproduzem os mesmos valores obtidos nas condições anteriores, confirmam de forma coerente todos os resultados em termos dos parâmetros de relaxação mecânica para a interação substitucional-intersticial (processo Zr-O, Zr-N) e substitucional-intersticial-intersticial (processo Zr-O-O), mostrando mais uma vez a confiabilidade dos resultados ainda não relatados na literatura até então. Alguns resultados são apresentados na Tabela 13.

Figura 45 - Espectro de relaxação mecânica como função da temperatura, para a liga Nb1Zr, após três nitrogenações

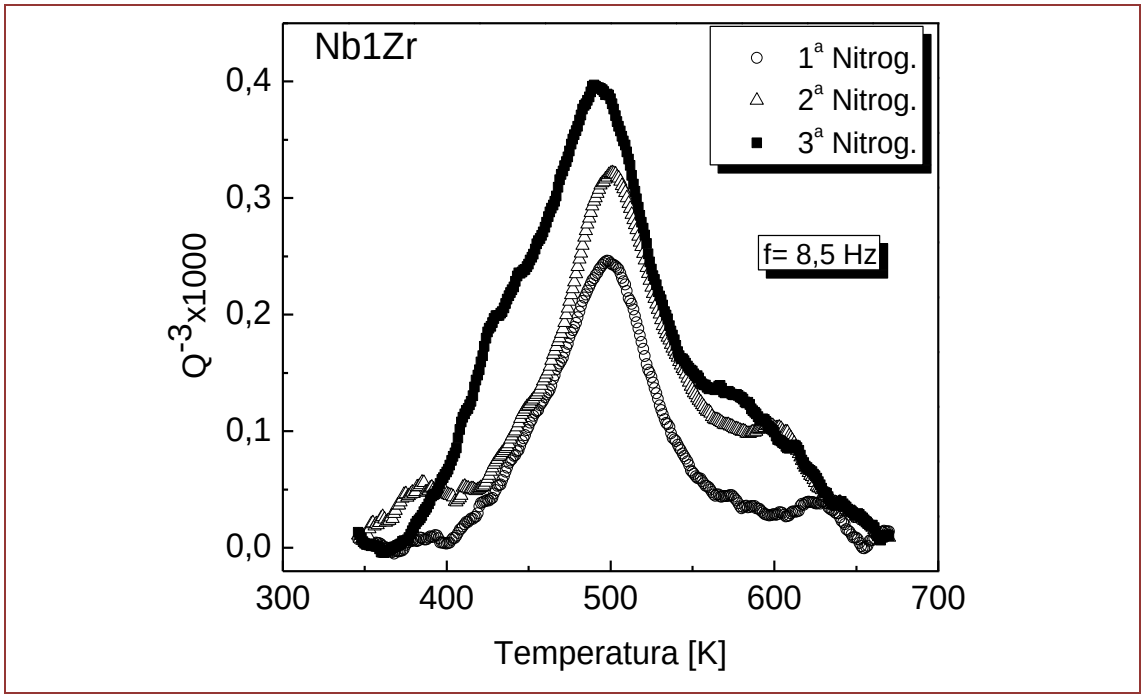
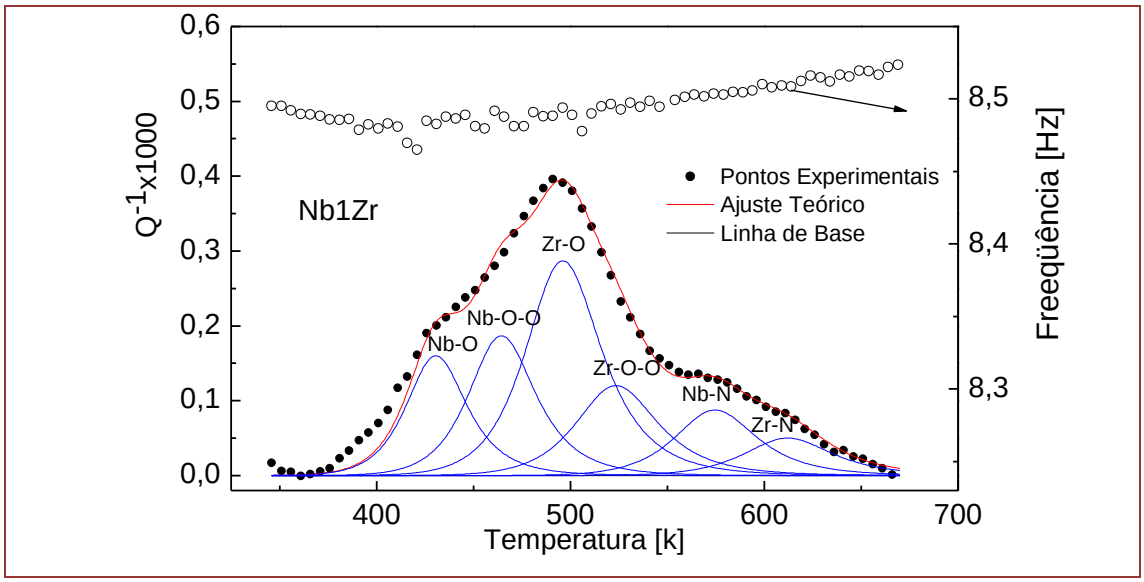


Figura 46 - Decomposição do espectro de relaxação para a amostra Nb1Zr após a terceira nitrogenação



Os resultados obtidos neste trabalho, para a amostra Nb1Zr, podem ser comparados com alguns valores encontrados na literatura em termos da energia de ativação para a interação substitucional-intersticial (processo Zr-O). Valores obtidos para a energia de ativação por Botta e colaboradores (1990) e Florêncio e colaboradores (2003) são 1,36 eV e 1,51 eV, respectivamente, ou seja, maiores que os apresentados nesse trabalho. O valor obtido por Miner e colaboradores (1970), 1,15 eV, é menor, mas os valores obtidos por Bunn e colaboradores (1962), 1,25 eV, e Vedenyapin e colaboradores (1980), 1,21 eV, estão mais próximos dos valores obtidos nesse trabalho. A variação nesses valores de energia de ativação pode ser atribuída a diversos fatores, ou seja, amostras monocristalinas, amostras policristalinas, amostras contendo precipitados, diferentes equipamentos, diferentes variáveis termodinâmicas pré-determinadas (temperatura, pressão, concentração), etc.

De acordo com os resultados obtidos, podem-se citar as novas energias de ativação como fundamentais, sendo a primeira de 1,26 eV, para a interação substitucional-intersticial-intersticial (processo Zr-O-O), e a segunda de 1,60 eV, para a interação substitucional-intersticial (processo Zr-N). Tais resultados não foram encontrados na literatura até então (SOUZA, 2007b, 2007c).

Os resultados obtidos para a liga Nb1Zr são de grande relevância, pois contribuem diretamente para uma melhor eficiência nos processos de nitrogenação e caracterização de metais e ligas em termos de seus parâmetros de relaxação mecânica, e também como informações que podem ser utilizadas pelas indústrias metalúrgicas no melhoramento das propriedades mecânicas de novos materiais.

Tabela 13 - Parâmetros de Relaxações Mecânica para Amostra Nb após a terceira nitrogenação

Amostra	fp (Hz)	Interação	$Q^{-1} x10^3$	Tp [K]	E [eV]	$\tau_0 x10^{-15}$ [s]
Nb1Zr	8,482±0,001	Nb-O	0,16±0,01	431±3	1,15±0,05	0,72±0,03
	8,492±0,001	Nb-O-O	0,19±0,01	464±3	1,21±0,06	1,34±0,06
	8,493±0,001	Zr-O	0,29±0,01	496±3	1,22±0,06	7,5±0,5
	8,492±0,001	Zr-O-O	0,12±0,01	523±3	1,26±0,06	12,9±0,2
	8,506±0,001	Nb-N	0,09±0,01	575±3	1,52±0,07	0,9±0,1
	8,510±0,001	Zr-N	0,05±0,01	612±3	1,60±0,08	1,2±0,6
	5,984±0,001	Nb-O	0,14±0,01	429±3	1,15±0,05	1,0±0,1
	5,983±0,001	Nb-O-O	0,14±0,01	461±3	1,21±0,06	1,6±0,1
	5,984±0,001	Zr-O	0,24±0,01	490±3	1,22±0,06	7,5±0,3
	5,984±0,001	Zr-O-O	0,11±0,01	523±3	1,26±0,06	19,2±1,0
	5,988±0,001	Nb-N	0,030±0,003	576±3	1,52±0,07	1,3±0,1
	5,992±0,001	Zr-N	0,020±0,001	612±3	1,60±0,08	1,8±0,1

CAPÍTULO

05 Conclusões

Com os resultados obtidos nesse trabalho com o emprego de: espectroscopia mecânica; medidas de difração de raios X; análises metalográficas e análises do teor total de oxigênio e nitrogênio, foi possível atingir os seus dois objetivos mais importantes desse trabalho, ou seja, garantir a introdução do nitrogênio em solução sólida intersticial no nióbio sob condições de baixa pressão de 10^{-4} Torr e temperatura de 1373 K; e a caracterização da liga Nb1Zr em termos dos parâmetros de relaxação mecânica, quando submetida a diferentes concentrações de nitrogênio em solução sólida, tomando o nióbio como referência padrão.

Além desses resultados é possível mostrar que:

- o aumento da concentração de nitrogênio em solução sólida no nióbio e na liga Nb1Zr, mantendo constante a temperatura de 1373 K e a pressão parcial na ordem de 10^{-4} Torr, é uma função do tempo;
- são identificados novos processos de interação na liga Nb1Zr com nitrogênio, o processo de relaxação substitucional-intersticial-intersticial (Zr-O-O), e substitucional-intersticial (Zr-N) e suas respectivas energias de ativação, ou seja, 1,26 eV e 1,60 eV;
- o aumento da concentração de nitrogênio em solução sólida produz uma maior distorção na rede cristalina do nióbio do que na rede cristalina da liga Nb1Zr;
- a variação do comportamento dos espectros em termos das intensidades de atrito interno está diretamente relacionada com o aumento da concentração de nitrogênio em solução sólida no Nb e Nb1Zr; e
- após os processos de nitrogenações não houve formação de precipitados.

Portanto, os resultados referentes à solubilidade do nitrogênio em nióbio, mostram-se relevantes para o controle adequado das condições de tratamentos térmicos e nitrogenações de metais e ligas. Os resultados, no que diz respeito à caracterização da liga Nb1Zr em função dos parâmetros de relaxação anelástica, contribuem diretamente para o avanço na compreensão do fenômeno da anelasticidade.

Para trabalhos futuros serão propostos novos processos de nitrogenação em ligas contendo nióbio como solvente, para que sejam obtidas as equações empíricas de dopagens e através destas, poder pré-estabelecer as condições de pressão e temperatura que melhor se adequem as necessidades exigidas para determinadas aplicações no setor aeronáutico e aeroespacial.

Referências

[1] AHMAD, M.S.; SZKOPIAK, C.Z. Snoek relaxation peaks in solids solutions of niobium. **J. Phys. Chem. Solids**. v. 31, p. 1799-1804, 1970.

[2] AHMAD, M. S.; SZKOPIAK, Z. C. Grain-size dependence of Snoek peaks in niobium. **Journal of Materials Science**. v. 7, p. 701-707, 1972.

[3] ALAM, M. E DEBROY. Nitrogen solubility in solid niobium. **Metall. Trans. B**. v.19 B, p. 613-616, 1988.

[4] ALEFELD, G. VÖLKL; TRETKOWSKI, J. Thermodynamic properties of interstitial solid solutions by relaxation methods. **J. Phys. Chem. Solids** v. 31, p. 1765-1769, 1970.

[5] ALMEIDA, L. H.; NIEMEYER, T. C.; PIRES, K. C. C.; GRANDINI, C. R.; PINTÃO, C. A. F.; FLORÊNCIO, O. Anelastic relaxation processes due oxygen in Nb–3.1 at. % Ti alloys. Materials Science and Engineering A. 370, p. 96-99, 2004.

[6] ASCHROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Holt, Rinehart and Winston, 1976.

[7] ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. New York: 4. ed. Thomson, 2003.

[8] BESHERS, D. N. An investigation of interstitial sites in the bcc lattice. **Journal of Applied Physics**. v. 36, 1, p. 290, 1964.

[9] BESHERS, D. N. Anelasticity of dislocation dipoles. **J. Phys. Chem. Solids**. v. 31, p. 1921-1923, 1970.

[10] BORATTO, F. J. M.; REED-HILL, R. E. Computer optimization of elastic after-effect curves: Niobium relaxation from room temperature to 114 C. **Scripta Metall.** Florida, v. 11, p. 709, 1977.

[11] BOTTA, F. W. J.; FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C. R.; TEJIMA, H.; JORDÃO, J. A. R. Mechanical multiple relaxation spectra in Nb-Zr-O alloys. **Acta Metall. Mater**. v. 38, n. 3, p. 391-396, 1990.

[12] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília, 2001. 318 p.

[13] BUNN, P. M., CUMMINGS, D. G.; LEAVENWORTH Jr., H. W. The effect of zirconium on internal friction in columbium. **J. Appl. Phys**. v. 33, p. 3009, 1962.

[14] CALLEN, H. B. **Thermodynamics**. New York and London: John Wiley & Sons, 1960.

[15] CANNELLI, G. CANTELLI, R.; CORDERO, F.; TREQUATTRINI, F. Four-site tunneling by H trapped substitutional Zr in Nb. **Phys. Rev. B**, v. 49, n. 21, p. 15040, 1994.

[16] CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) Disponível em: http://www.cbmm.com.br/portg/indes.html. Acesso em 27 Agosto 2023.

[17] COST, J. R.; WERT, C. A. Metal-Gas equilibrium in the niobium-nitrogen terminal solid solution. **Acta Metallurgica**. v. 11, p. 231-242, 1963.

[18] CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Oxford: Claredon Press, 1967.

[19] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction.** United States: Addison - Wesley Publishing Company. 1978.

[20] DAMASK, A. C.; DIENES, G. J. **Point Defests in Metals**. New York: Gordon e Breach, 1963.

[21] DE BATIST, A.S. **Internal Friction de Strutural Defects in Crystalline Solids**. North Holland - Amsterdam, 1972.

[22] DOLLINS, C.; WERT, C. Precipitation of nitrogen on dislocation in niobium. **Acta Metallurgica**. v. 17, p. 711-718, 1963.

[23] FAST, J. D. **Gases in Metals**. Philips Technical Library, 1976.

[24] FERRO, A. Theory of diffusion constants in interstitial solid solutions of b.c.c metals. **J. Appl. Phys**. v. 28, n. 8, p. 895, 1957.

[25] FLORÊNCIO, O.; BOTTA F., W. J.; TEJIMA, H.; JORDÃO, J. A. R. Atrito interno de ligas de nióbio contendo precipitados de zircônia. **Anais do 7º CBECIMAT**. Florianópolis-SC, p. 413-416, 1986.

[26] FLORÊNCIO, O.; FREITAS, W. A.; BOTTA F., W. J.; GRANDINI, C. R.; JORDÃO, J. A. R. Influence of interstitial elements on internal friction measurements in Nb and Nb-Zr alloys. **Journal de Physique IV**. v. 6, (C8), p. 123, 1996.

[27] FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C. R.; JORDÃO, J. A. R. Effect of impurities on mechanical relaxation in niobium. **Materials Research.** v. 6, n. 4, p. 541-544, 2003.

[28] FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C. R.; BOTTA F., W. J.; GUEDES, P. R.; SILVA Jr. P. S. Effect of interstitial impurities on internal friction measurement in niobium. **Materials Science and Engineering-A**. 370, p. 131-134, 2004.

[29] FROMM, E. Mechanis of chemisorption and interface penetration in reaticve sistems at low temperatures. **Surface Sci.** v. 52, p. 401, 1975.

[30] FROMM, E.; GEBHADT, E. **Gases und Kohenstoff in Metallen**. E. Fromm and E. Gebhaedt. Berlin: Springer-Verlag., p.747, 1976

[31] FROMM, E.; HÖRZ, G. **Gases and Carbon in Metals**. Int. Met. Rev.,v. 5-6, p. 269-311, 1980.

[32] FUKAI, Y. State of hydrogen in bcc metals: Its quantum-mechanical chasacter. **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 22, n. 2, p. 207-219, 1983.

[33] FUKAI, Y. Site Preference of interstitial hydrogen in metals. **Journal of Less-Common Metals**. n. 101, p. 1-16, 1984.

[34] GANGULY, B. K.; BAKER, C.; BIRNBAUM, H. K. The frequency dependence of dislocation damping in niobium. **J. Phys. Chem. Solids**. v. 31, p. 1877-1881, 1970.

[35] GIBALA, R.; WERT, C. A. The clustering of oxygen in solid solution in niobium - I, Interpretation. **Acta Met**. v. 11, p. 1095, 1966a.

[36] GIBALA, R.; WERT, C. A. The clustering of oxygen in solid solution in niobium - II, Interpretation. **Acta Met**. v. 11, p. 1105, 1966b.

[37] GIBALA, R.; KORENKO, M. K.; AMATEAU, M. F.; MITCHELL, T. E. Dislocation relaxation in single crystals of bcc metals. **J. Phys. Chem. Solids**. v. 31, p. 1889-1899, 1970.

[38] GRANDINI, C. R. Estudo do multi espectro de relaxação anelástica devido a defeitos intersticiais em ligas de Nb-Zr e Nb-Ti. Dissertação (Mestrado em Física Básica) Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1988.

[39] GRANDINI, C. R.; FLORÊNCIO, O.; BOTA FILHO, W. J.; TEJIMA H.; JORDÃO J. A. R. Anelastic relaxation due to O-H pairs in Nb-Zr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 211, p. 226-228, 1994.

[40] GRANDINI, C. R. A low-cost automatic system for anelastic relaxations measurements. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v. 21, p. 13, 2002.

[41] GRANDINI, C. R.; GOVEDISE, W.; BORGES, A. C. Projeto e Construção de um Sistema para Tratamentos Térmicos em Ultra-Alto-Vácuo In: I Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamentos Térmicos, 2003, Indaiatuba. Anais da I Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamentos Térmicos. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica. p.391 – 401, 2003.

[42] HAASEN, P. **Physical Metallurgy**. Cambridge University Press, 1996.

[43] HANECZOK, G. Interaction of interstitial solute atoms in bcc metals. Philosophical Magazine A - Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, 78 (4), p. 845-855, 1998.

[44] HANECZOK, G. The Snoek relaxation. Journal of Molecular Liquids, 86 (1-3), p. 273-277, 2000.

[45] HANECZOK, G.; RASEK, J. Some applications of mechanical spectroscopy and magnetic relaxation techniques to the examination of diffusion processes in metals and alloys. Defects and Diffusion in Metals III, 188-1, p. 3-20, 2001.

[46] HAYDEN, H. W.; MOFFATT, W. G.; WULFF, J. **The Structure and Properties of Materials**. John Wiley & Sons, v.3. ,1965

[47] HIGGINS, R. A. **Propriedades e Estruturas dos Materiais em Engenharia**. Diefel - Difusão Editorial S. A., 1982.

[48] HIVERT, V.; PICHON, R.; BILGER, H.; BICHON, P.; VERDONE, J.; DAUTREPP, D.; MOSER, P. Internal friction in low temperature irradiated bcc metals. **J. Phys. Chem. Solids**. v. 31, p. 1843-1855, 1970.

[49] HÖRZ, G.; KLAISS, R. Gases and Carbon in Metals. **Physics Data**. n. 5-8, 1981.

[50] HUANG W. M. Thermodynamic assessment of the Nb-N system. Metallurgical and Materials Transactions A – Physical Metallurgy and Materials Science. v.27 (11), p. 3591-3600, 1996.

[51] ICDD (International Center for Diffraction Data) Disponível em: <http:/www.icdd.com>. Acesso em: 12.abr. 2007.

[52] INDRAWIRAWAN, H.; BRASCHE, L. J. H.; OWEN, C. V.; REHBEIN, D. K.; CARLSON, O. N.; PETERSON, D. T.; BUCK, O. Internal friction studies of the effect of hydrogen on the oxygen Snoek peaks in V and Nb. **J. Phys. Chem. Solids**. v. 48, n. 6, p. 535-539, 1987.

[53] INO, H.; TAKAGI, S.; SUGENO, T. On the relaxation strength of the Snoek peak. **Acta Metall**. v. 15, p. 29, 1967.

[54] KÊ, T. S. Internal friction and precipitation from the solid solution of N in tantalum. **Phys. Rev.** v. 74, n. 8, p. 914, 1948.

[55] KÊ T. S. Fifty-year study of grain-boundary relaxation. Metallurgical and Materials Transactions A – Physical Metallurgy and Materials Science. v. 30, p. 2267-2295, 1999.

[56] KITTEL, C. **Introduction of State Solids Physics**. 5. ed. John Wiley & Sons, p. 572, 1965.

[57] KUSTOV, S.; Golyandin, S.; Sapozhnikov, K.; Robinson, W. H. Amplitude-dependent internal friction, microsplastic strain and recovery of lead at ambient temperature. **Materials Science and Engineering A 237**. p. 191-199, 1997.

[58] LAMBRI, O. A. New procedure for determining internal friction parameters of tension-induced relaxation processes with distribution of relaxation times. **Materials Transactions**. v. 35, n. 7, p. 458-465, 1994.

[59] LIMA, L. F. C. P. Utilização de Técnicas de Atrito Interno no Estudo de Gases em Metais. In: MIRANDA, P. E. V.; RODRIGUES, J. A. (Org.). Gases em Metais e Ligas - Fundamentos e Aplicação na Engenharia. Rio de Janeiro: EDC - Editora Didática e Científica Ltda, 1994. p. 160-215.

[60] MINER, R. E.; GIBBONS, D. F.; GIBALA, R. Substitucional-interstitial interactions in niobium-1% zirconium-oxigen alloys. **Acta Metall.** v. 18, p. 419, 1970.

[61] MIURA, E.; OTA, K.; YOSHIMI, K.; HANADA, S. Internal-frition study of the interstitial-substitutional effect on the deformation behavior of Nb-O, Nb-Ta-O and Nb-Mo-O single crystals. **Philosophical Magazine**. v. 83, p. 2343-2357, 2003.

[62] MIZUBAYASHI H.; EGASHIRA, H.; OKUDA, S. Anelastic study of screw-dislocation motion in high-purity tantalum. Acta Metallurgica et Materialia. v. 43, p. 269-276, 1995.

[63] MIZUBAYASHI, H.; MORITA, M.; KAKIHARA, T.; OKUDA, S.; Anelastic study of screw-dislocation motion in high-purity niobium. **Acta Metall Mater**. v. 40, n. 10, p. 2651-2659, 1992.

[64] MOSHER, D.; DOLLINS, C.; WERT, C. Clustering of Zr and N in Nb. **Acta Metall.** v. 18, p. 797-803, 1970.

[65] MUSENICH, R.; FABBRICATORE, P.; GEMME, G.; PARODI, R.; VIVIANI, M.; ZHANG, B.; BUSCAGLIA, V.; BOTTINO, C. Growth of niobium nitrides by nitrogen-niobium reaction at high temperature. **Journal of Alloys and Compounds**. n. 209, p. 319-328, 1994.

[66] NATSIK V. D.; PAL-VAL, P. P.; PAL-VAL, L. N.; SEMERENKO, Y. A. Effect of plastic deformation on the shape and parameters of the low-temperature peak of internal friction in niobium. Low Temperature Physics. v. 25, p. 558-565, 1999.

[67] NOWICK, A. S. Anelastic measurements of atomic mobility in substitucional solid solutions. **Phys. Rev.** Chicago, v. 88, p. 925, 1952.

[68] NOWICK, A. S.; BERRY B. S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**. New York: Academic Press, p. 677, 1972.

[69] NUMAKURA H. Mechanical relaxation due to interstitial solutes in metals. Mechanical Spectroscopy II, Proceedings. v. 89, p. 93-114, 2003.

[70] PERKINS, R. A.; PADGETT, Jr. R. A. Oxigen diffusion in niobium and Nb-Zr alloys. **Acta. Metall**. v. 25, p. 1221-1230, 1977.

[71] POVOLO, F.; LAMBRI, O. A. Analysis of the Snoek relaxation in niobium-oxygen with low interstitial content. **J. Alloys and Compounds**, v. 211-212, p. 41-44, 1994.

[72] POVOLO F; HERMIDA E. B. On the frequency dependence of the high temperature background. Journal de Physique IV. v. 6 (C8), p. 227-230, 1996.

[73] POWERS, R. W.; DOYLE, M. V. Some internal friction studies in columbium. **Trans. Metall. Soc. Aime,** , p. 1285-1288, 1957.

[74] POWERS, R. W.; DOYLE, M. V. Diffusion of interstitial solutes in the group V transition metals. **Journal of Applied Physics**. v. 30, p. 514, 1959.

[75] RAYMOND, J. F.; REX, B. M. Diffusivity of oxygen and nitrogen in niobium. **Materials Science and Engineering**. Houston. n. 33, p. 113-116, 1978.

[76] READ, D. T. Metallurgical effects in niobium-titanium alloys. **Cryogenics**. p. 579, 1978.

[77] SCHALLER, R.; FANTOZZI, G.; GREMANUD, G. **Mechanical Spectroscopy Q 2001. Materials Science Forum**. Trans Tech Publications. v. 366-368, 2001.

[78] SCHILLER, P.; SCHNEIDERS, A. On the hydrogen relaxation peak in niobium. **Phys. Stat. Sol**. (a), v. 29, p. 375, 1975.

[79] SHIRLEY, A. I.; HALL, C. K.; PRINCE, N. J. Trapping of hydrogen by oxygen and nitrogen impurities in niobium, vanadium and tantalum. **Acta Met.** v. 31, p. 985, 1983.

[80] SNOEK, J. L. Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron. Physica VIII. n.7, p. 711-732, 1941.

[81] SOUZA, A. C.; et. all; Microstructural characterization of Zr1Nb alloy after hot rolling. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. v. 80 (2019) 216–224.

[82] SOUZA, A. C.; GRANDINI, C. R.; FLORENCIO, O. Efeito anelástico devido ao nitrogênio em nióbio. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo.** v. 25, n. 3, p. 155-159, 2006.

[83] SOUZA, A. C.; GRANDINI, C. R.; FLORENCIO, O. Nitrogen Diffusion in Niobium under low Pressure. Defect and Diffusion Forum. v. 353 (2014), p. 223-227.

[84] SOUZA, A. C.; GRANDINI, C. R.; FLORENCIO, O. Effect of heavy interstitials on anelastic properties of Nb-1.0wt%Zr Alloys. Journal of Materials Science. v. 43, p. 1593-1598, 2008.

[85] SOUZA, A. C.; GRANDINI, C. R.; FLORENCIO, O. Nitrogen Diffusion in the Nb-1.0wt%Zr Measured by Mechanical Spectroscopy. Defect and Diffusion Forum, v. 273-27, p. 261-265, 2008.

[86] STIEGLER, J. O. et al. Dislocations in deformed and annealed niobium single crystals. **Acta Metallurgica**. v. 11, p. 851-860, 1963.

[87] SWARTZ, J. G. Effects of microstruture on the Snoek relaxation. **Acta Metallurgica**. v. 17, p. 1511-1515, 1963.

[88] SZKOPIAK, Z. C. Anelastic effects due to point deffects in solids. **J. Physique**. v. 32, n. 7, C2-1, C2-12, 1971.

[89] SZKOPIAK, Z. C.; SMITH J. T. The internal friction of Nb-1 at% substitutional alloys. **J. Phys. D**: Appl. Phys., n. 8, p. 1273-1284, 1975.

[90] SZKOPIAK ZC. Snoek Peaks in Nb-25 at percent tantalum alloy. Nuovo Cimento Della Societa Italiana di Fisica B - General Physics Relativity Astronomy Mathematical Physics and Methods. v. 33, p. 293-301, 1976.

[91] TAYLOR, L. **Metals Handbook**. Metallographys, structures and phase diagrams. 8.ed. v. 8, 1973.

[92] TREQUATTRINI, F.; CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; CONDERO, F.; FLORÊNCIO, O. Dynamics of hydrogen in scandium and yttrium by acoustic spectroscopy. **J. Alloys and Compounds**, v. 293, n.1, p. 334, 1999.

[93] VAN OIJEN, D. J.; VAN DER GOOT, A. S. Internal friction caused by oxygen and nitrogen in niobium. **Philips Res. Rep**. v. 19, p. 505, 1964.

[94] VAN TORNE, L. I.; THOMAS, G. Yielding and plastic flow in niobium. **Acta Metallurgica**. v. 11, p. 881-897, 1963.

[95] VEDENYAPIN, G. A.; DUSHIN, Y. A.; YEMELYANOVA, L. I.; NOVIKOV, L. F.; PARKHUTA, G. N. Oxygen state on various stages of internal oxidation of Nb-1-percent Zr alloy. Fizika Metallov i Metallovedenie. v. 47, n. 5, p. 972-977, 1979.

[96] WASSERBACH W.; SAHLING, S.; POHL, R. O.; THOMPSON, E. Low-temperature internal friction and thermal conductivity of plastically deformed, high-purity monocrystalline niobium. Journal of Low Temperature Physics. v. 127, p. 121-151, 2002.

[97] WELLER, M.; LI, G. Y.; ZHANG, J. X.; KE, T. S.; DIEHL, J. Accurate determination of activation enthalpies associated with the stress-induced migration of oxygen or nitrogen in tantalum and niobium. **Acta Metall.** v. 29, p. 1047-1054, 1981a.

[98] WELLER, M.; ZHANG, J. X.; LI, G. Y.; KE, T. S.; DIEHL, J. Internal friction study on the existence of oxygen pairs in interstitial solid solution of tantalum with oxygen. **Journal de Physique IV**. Stuttgart-Germany, v. 29, p. 1055-1060, 1981b.

[99] WELLER, M.; HANECZOK, G.; DIEHL, J. Internal friction studies on oxigen-oxigen interaction in niobium.1. Experimental results and application of previous interpretations. **Physics Status Solid (B)**. v. 172, n. 1, p. 145-159, 1992.

[100] WELLER M. Characterization of high purity bcc metals by mechanical spectroscopy Journal de Physique IV. v. 5, p. 199-204, 1995.

[101] WELLER M. Anelastic relaxation of point defects in cubic crystals. Journal de Physique IV. v. 6, p. 63-72, 1996

[102] WELLER M. Point defect relaxations. Mechanical Spectroscopy Q-1. v. 366-3, p. 95-137, 2001.

[103] WERT, C. A.; ZENER, C. Interstitial atomic diffusion coefficients. **Phys. Rev**. v. 76, n. 8, 1949.

[104] WERT, C. A. Measurements on the diffusion of interstitial atoms in B.C.C. lattices. **J. Appl. Phys**. v. 21, n. 11, 1950.

[105] WERT, C. A. Damping of interstitial atoms in bcc metals. **J. Phys. Chem. Solids**. v. 31, p. 1771-1783, 1970.

[106] WILLIAM, H. et al. **Metals Handbook**. Properties and selection: nonferrous alloys and pure metals. 9. ed. v. 2.,1979.

[107] WULFF, J. **Structure and Properties of Materials**. New York: John Wiley and Sons, v. 3, 1964.

[108] ZENER, C. **Elasticity and anelasticity of metal**. University of Chicago Press, 170 p.,1948.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

@editorapoisson

https://www.facebook.com/editorapoisson